N° d'ordre : 385

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger SALMON

Étude cristallochimique de quelques nouveaux composés oxygénés du tungstène + VI

Soutenue le 21 décembre 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président.*

J. PRIGENT .....
J. BOUSQUET.....
R. GEORGES.....
G. LE FLEM ..... } *Examinateurs*

— 1972 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547315_0013

N° d'ordre : 385

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger SALMON

Étude cristallochimique de quelques nouveaux composés oxygénés du tungstène + VI

Soutenue le 21 décembre 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président.*

J. PRIGENT .....
J. BOUSQUET.....
R. GEORGES.....
G. LE FLEM ..... } *Examinateurs*

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

DE

QUELQUES NOUVEAUX COMPOSES OXYGENES

DU TUNGSTENE +VI

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I associé au C. N. R. S., sous la direction de Monsieur le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'accueil qu'il nous a réservé, les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail.

Monsieur LE FLEM, Maître de Recherches au C. N. R. S. a dirigé nos recherches, nous a fait profiter de sa grande compétence et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude. Nous lui exprimons ici toute notre reconnaissance.

Monsieur le Professeur PRIGENT de l'Université de Rennes qui a su éveiller en nous le goût de la recherche, a bien voulu nous faire l'honneur de venir juger ce travail. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur BOUSQUET de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et Monsieur le Professeur GEORGES de l'Université de Bordeaux I ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre Jury de thèse. Qu'il nous soit permis de leur adresser nos plus vifs remerciements.

Enfin nos remerciements s'adressent à tous nos camarades du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour le dévouement et le concours précieux et amical qu'ils ont apporté à la réalisation de ce travail.

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de ma profonde
et respectueuse reconnaissance.

A Monsieur Gilles LE FLEM

Témoignage de ma sincère amitié.

A la mémoire de mes parents ,

A mon épouse,
A mes enfants,
A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES DE PREPARATION

I-1 PRODUITS DE DEPART..... 10

I-2 METHODES DE SYNTHESE..... 11

I-3 METHODES DE PREPARATION DES COMPOSES DU CHROME ET DU FER..... 12

I-3-1 Préparation des composés ABW_2O_8 (A = Li, Na).. 12

I-3-1-1 $ACrW_2O_8$..... 12

I-3-1-2 $AFeW_2O_8$..... 13

I-3-1-3 Stabilité thermique..... 13

I-3-2 Préparation de la phase $Na_\alpha Cr_\beta (Cr_xW_{1-x})O_{3+\varepsilon}$ 14

I-3-2-1 Principe de la représentation de JANECKE 15

I-3-2-2 Stabilité de la phase $Na_\alpha Cr_\beta (Cr_xW_{1-x})O_{3+\varepsilon}$ 15

I-3-3 Préparation des composés $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl)..... 16

I-3-4 Préparation des composés $LnCrWO_6$..... 16

I-4 METHODE GENERALE DE PREPARATION DES COMPOSES DU VANADIUM TRIVALENT..... 17

I-4-1 Préparation des composés AVW_2O_8 (A = Li, Na) 17

I-4-2 Préparation des composés $AV_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs)..... 17

I-4-3 Préparation des composés $LnVWO_6$..... 18

I-5 PREPARATION DES AUTRES COMPOSES ABW_2O_8 ET $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = Li, Na ; B = Sc, Ga, In, Ln)..... 19

I-5-1 Composés ABW_2O_8 de type wolframite (A = Li, Na ; B = Sc, Ga, In) 19
I-5-1-1 Composés $LiBW_2O_8$ 19
I-5-1-2 Composés $NaBW_2O_8$ 19
I-5-1-3 Stabilité thermique 19

I-5-2 Composés $LiLnW_2O_8$ de type wolframite 20
I-5-2-1 Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 20
I-5-2-2 Ln = Yb, Lu 21

I-5-3 Composés $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ de type pyrochlore (A = K, Rb, Cs, Tl ; B = Al, Ga) 22

I-6 IDENTIFICATION ET ANALYSE DES PHASES OBTENUES 23

I-6-1 Analyse radiocristallographique 23
I-6-2 Analyse chimique 24
I-6-3 Mesures de densité 24

CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DES PHASES DERIVEES DE LA PEROVSKITE

II-1 PHASES DERIVANT DE LA STRUCTURE PYROCHLORE 26

II-1-1 Description de la structure pyrochlore 26
II-1-2 Etude cristallographique des phases anhydres 28
II-1-3 Etude cristallographique des phases hydratées 30
II-1-3-1 Détermination du taux d'hydratation 30
II-1-3-2 Etude cristallographique 31

II-2 PHASES DERIVANT DE LA STRUCTURE BRONZE HEXAGONAL DE TUNGSTENE 34

II-2-1 Description de la structure de la phase $A_{0,33}WO_3$ 34
II-2-1-1 Critique de la structure 34
II-2-2 Phases substituées de type "bronze hexagonal" ... 35
II-2-3 Etude cristallographique de la phase $Na_\alpha Cr_\beta (Cr_xW_{1-x})O_{3+\varepsilon}$ 36

II-2-3-1 Détermination des paramètres..... 36
II-2-3-2 Détermination de la formule structurale... 37
II-2-3-2-1 Etude thermogravimétrique : détermination du degré d'oxydation moyen du chrome..... 37
II-2-3-2-2 Etude magnétique..... 38
II-2-3-2-3 Etude par spectrométrie infrarouge. 39
II-2-3-3 Etude structurale..... 39
II-2-3-3-1 Remarque sur la localisation possible des ions Na^{+}, O^{2-} et Cr^{6+}..... 39
II-2-3-3-2 Hypothèse I : formation de groupements $Cr_2O_7^{2-}$..... 40
II-2-3-3-2 Hypothèse II : formation de groupements CrO_4^{2-}..... 41

II-3 PHASES DERIVANT DE LA STRUCTURE AESCHYNITE 43

II-3-1 Description de la structure aeschynite..... 43
II-3-2 Etude cristallographique des phases $LnBWO_6$... 44
II-3-2-1 Détermination structurale..... 45
II-3-2-2 Description de la structure $LnBWO_6$..... 46

CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE DES PHASES DERIVEES DE LA STRUCTURE WOLFRAMITE

III-1 CLASSIFICATION DES PHASES ABW_2O_8 PREPAREES 48

III-1-1 Préparation des monocristaux..... 48
III-1-2 Détermination des groupes d'espace..... 49
III-1-2-1 Composés de type I (premier groupe)..... 49
III-1-2-2 Composés de type I (second groupe)..... 50
III-1-2-3 Composés de type II..... 50

III-2 DISTRIBUTION DES IONS A^{+} ET B^{3+} DANS LES STRUCTURES WOLFRAMITES ORDONNEES..... 51

III-2-1 Composés de type I..... 52

III-2-1-1 Distribution des cations A^+ et B^{3+} dans les phases de type I appartenant au premier groupe..... 52

III-2-1-1-1 Etude radiocristallographique de la phase $NaInW_2O_8$..... 53

III-2-1-1-2 Structures cristallines de $NaInW_2O_8$ et $LiGaW_2O_8$..... 53

III-2-1-2 Distribution des ions A^+ et B^{3+} dans les phases de type I appartenant au second groupe..... 54

III-2-1-2-1 Étude radiocristallographique de la phase $LiErW_2O_8$..... 55

III-2-1-2-2 Structure cristalline de $LiYbW_2O_8$... 55

III-2-2 Composés de type II..... 56

III-2-2-1 Etude cristallographique..... 56

III-2-2-1-1 Critique du groupe d'espace..... 56

III-2-2-1-2 Etude radiocristallographique de la phase $LiFeW_2O_8$..... 56

III-2-2-1-3 Structure cristalline de $LiFeW_2O_8$.. 57

III-2-2-2 Etude de la conductivité électrique de $LiFeW_2O_8$..... 57

III-2-2-2-1 Technique expérimentale..... 58

III-2-2-2-2 Résultats expérimentaux..... 58

III-2-2-2-3 Interprétation..... 59

III-2-2-2-4 Conclusion de l'étude électrique..... 59

III-3 RELATION ENTRE LA DISTRIBUTION CATIONIQUE ET LA TAILLE DES IONS A^+ ET B^{3+}..... 61

CHAPITRE IV : ETUDE MAGNETIQUE DES PHASES ABW_2O_8 DE STRUCTURE WOLFRAMITE

IV-1 STRUCTURES MAGNETIQUES DES PHASES MWO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) ET $FeNbO_4$ DE STRUCTURE WOLFRAMITE..... 65

IV-1-1 Structure magnétique de $FeWO_4$ 66
IV-1-2 Structure magnétique de $MnWO_4$ 66

IV-2 COUPLAGES MAGNETIQUES DANS LA STRUCTURE WOLFRAMITE

IV-2-1 Interactions magnétiques à l'intérieur d'une chaîne 68
IV-2-1-1 Couplage direct 68
IV-2-1-2 Couplages par superéchange 68
IV-2-2 Couplages magnétiques entre chaînes 69
IV-2-3 Interactions magnétiques prépondérantes dans la structure wolframite 69
IV-2-3-1 A l'intérieur des chaînes 69
IV-2-3-2 Interactions entre chaînes 70

IV-3 ETUDE MAGNETIQUE DES PHASES ABW_2O_8 (A = Li, Na ; B = V, Cr, Fe) 72
IV-3-1 Structures magnétiques des phases $NaBW_2O_8$ 72
IV-3-1-1 Structure magnétique de $NaFeW_2O_8$ 73
IV-3-1-2 Structures magnétiques de $NaVW_2O_8$ et de $NaCrW_2O_8$ 73
IV-3-1-2-1 Structure magnétique de $NaCrW_2O_8$ 73
IV-3-1-2-2 Structure magnétique de $NaVW_2O_8$ 74
IV-3-2 Structures magnétiques des phases $LiBW_2O_8$ .. 75

IV-4 CONCLUSIONS

CONCLUSIONS GENERALES.

INTRODUCTION

Les structures rencontrées dans les oxydes mixtes contenant le tungstène au degré d'oxydation 6+ en coordinence octaédrique peuvent être classées pour la plupart en deux groupes correspondant à deux modes d'arrangements différents des octaèdres $[WO_6]$:

Dans un premier groupe les octaèdres $[WO_6]$ mettent en commun leurs sommets, constituant ainsi un réseau octaédrique de formule globale MO_3. Des lacunes apparaissent ; lorsqu'elles sont de grande taille elles sont susceptibles d'être occupées par des ions volumineux. Dans un second groupe les octaèdres $[WO_6]$ forment des chaînes $[WO_4]_n$ par mise en commun d'arêtes.

I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHASES DU PREMIER GROUPE

Au premier groupe appartient en premier lieu l'oxyde WO_3. S'y rattachent également de nombreuses structures de type perovskite ou provenant d'un réarrangement du réseau oxygéné de la perovskite comme les structures des bronzes de tungstène hexagonal $Rb_{0,29}WO_3$ ou quadratique $K_{0,57}WO_3$.

L'existence d'une phase $K_{0,50}(Ta_{0,50}W_{0,50})O_3$ isotype des bronzes quadratiques signalée dès 1959 par F. GALASSO, L. KATZ et R. WARD (1) puis celle de la phase $A_{0,30}(Ta_{0,30}W_{0,70})O_3$ (A = K, Rb, Cs, Tl) isotype des bronzes hexagonaux isolée par F. GALASSO et W. DARBY (2) montrait l'analogie structurale entre les bronzes de tungstène et des phases de substitution correspondantes. Cette remarque allait susciter de nombreuses recherches concernant la substitution com-

pensée des ions W^{6+} par des ions d'éléments de transition de structure électronique de plus en plus éloignée, mais de taille voisine. La compensation de charges s'effectue soit par insertion de cations, généralement alcalins, dans les cavités disponibles, soit par diminution de la charge du réseau anionique par remplacement de l'oxygène par le fluor.

C'est ainsi que A. DESCHANVRES, M. FREY, B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU (3) étudiant la substitution des ions W^{6+} par des ions Nb^{5+} et Ta^{5+} ont préparé des phases $K_x(M_xW_{1-x})O_3$ de type bronze hexagonal. A. DESCHANVRES, C. MICHEL et B. RAVEAU (4) puis B. DARRIET (5) ont isolé ce même type de phases lorsque A est le thallium, le rubidium ou le césium et délimité les domaines d'existence. Dans le cas où la substitution fait appel à des ions V^{5+} B. DARRIET a montré que ces phases n'existaient que si l'élément alcalin était le rubidium ou le césium (5).

La substitution peut d'ailleurs être totale comme le prouve l'existence des composés $PbNb_2O_6$ (6) $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (7) et $ABCNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba ; B = Ca, Sr, Ba ; C = Na, K) (8) isotypes du bronze quadratique $K_{0,57}WO_3$. De même la substitution de l'oxygène par le fluor peut également être totale comme l'a montré R. DE PAPE (9) en préparant les premiers bronzes fluorés K_xFeF_3 ou seulement partielle, comme dans les phases $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ isolées par R. DE PAPE, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER (10), $K_xNbO_{3x}F_{3-3x}$ préparées par A. COHEN (11), $Na_xWO_{3-x}F_x$ par J. P. DOUMERC et M. POUCHARD (12) et $K_xVO_{3x}F_{3-3x}$ isolées ensuite par A. CARPY et J. GALY (13).

L'analogie n'est pas toujours complète cependant et des taux de substitution importants peuvent conduire à de nouveaux arrangements. C'est ainsi que lors de l'étude du système $A_x(M_xW_{1-x})O_3$ où A = K, Rb, Cs, Tl et M = Nb, Ta les auteurs ont isolé pour x = 0,50 des phases de structure pyrochlore (3, 5). Celles-ci se retrouvent également pour la

phase $K_{2x}(Ti_xW_{1-x})O_3$ ($0,53 \leqslant 2x \leqslant 0,72$) isolée par B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU (14) et dans la série $Rb(M_xW_{2-x})O_6$ avec M = Ta, Ti, Cr, Zn, Cu, Mg, Co, Li, étudiée par M. HERVIEU et B. RAVEAU (15).

II - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHASES DU SECOND GROUPE

Le second groupe, caractérisé par des chaînes $[WO_4]_n$, s'observe principalement pour les structures possédant un réseau oxygéné de type hexagonal compact. Il en est ainsi pour les composés $Li_2Zr(WO_4)_2$ et $Li_2Hf(WO_4)_2$ de type $PbO_2\alpha$ isolés par L. L. Y. CHANG (16) et N. N. BUJUEV et V. K. TROUNOV (17), et dans toutes les structures ordonnées dérivées de celle de $PbO_2\alpha$, telles la structure wolframite $FeWO_4$ (18), la structure columbite $FeNb_2O_6$ (19) et la structure columbite ordonnée $LiV_{1/2}W_{3/2}O_6$ (20). Toutes ces structures sont caractérisées par l'existence de chaînes $[WO_4]_n$ en zig-zag formées par mise en commun d'arêtes.

III - PHASES INTERMEDIAIRES ENTRE LES PREMIER ET SECOND GROUPES

En préparant la phase $LnTi_{1,5}W_{0,50}O_6$ avec Ln = Y et Gd de type aeschynite, G. BLASSE (21) a montré qu'il était possible pour le tungstène 6+ d'obtenir un arrangement qui n'avait été observé jusque là que pour des niobates et des tantalates : la variété haute température de $SrNb_2O_6$ (22), les phases $LnTiNbO_6$ (Ln = La, Eu) et $LnTiTaO_6$ (Ln = La, Gd) (23) par exemple. Dans ce type de structure les octaèdres se groupent par paires par mise en commun d'une arête. Ce type structural constitue une transition entre les structures du premier groupe dans lequel les octaèdres échangent uniquement des sommets et celles du second groupe dans lequel ils forment des chaînes.

IV - CARACTERE DES LIAISONS MISES EN JEU

La variété des structures obtenues pour les oxydes mixtes

du tungstène 6+ ou leurs composés de substitution s'explique au moins qualitativement par la nature différente des liaisons mises en jeu.

Dans des cristaux à caractère essentiellement ionique, les ions à charge élevée doivent se répartir dans le réseau oxygéné de telle sorte que les forces de répulsion coulombiennes soient minimales. De cette constatation L. PAULING (24) a déduit trois règles. Il prévoit par exemple qu'une structure comportant des polyèdres unis par les sommets sera beaucoup plus stable qu'un arrangement mettant en commun des arêtes, lui-même plus stable que celui caractérisé par des faces communes.

Mais l'aspect ionique n'est pas seul à devoir être pris en considération. Entre autres auteurs G. BLASSE (25) a attiré l'attention sur le rôle important que jouaient les phénomènes de covalence et de polarisation dans les réseaux d'oxydes contenant des ions fortement chargés.

La covalence peut être décrite par la formation d'orbitales moléculaires à partir des orbitales de l'ion métallique et de celles des anions qui l'entourent. La figure 1 représente le diagramme des niveaux d'énergie dans le cas où le tungstène 6+ est situé en coordinence octaédrique. Les orbitales liantes étant occupées, et les orbitales antiliantes vacantes, la mise en commun des électrons de l'oxygène apporte une énergie supplémentaire.

La polarisation de l'oxygène croît fortement avec la dissymétrie de la répartition des ions métalliques qui l'entourent. En outre elle accroît le gain d'énergie dû à la covalence : le gain d'énergie qu'entraînent ces deux effets concurrence les forces de répulsion coulombiennes.

Il est nécessaire de faire appel à la liaison covalente pour expliquer l'existence de paires ou de chaînes d'octaèdres $[WO_6]$ à arêtes communes qu'on trouve dans les structures de type wolframite ou colum-

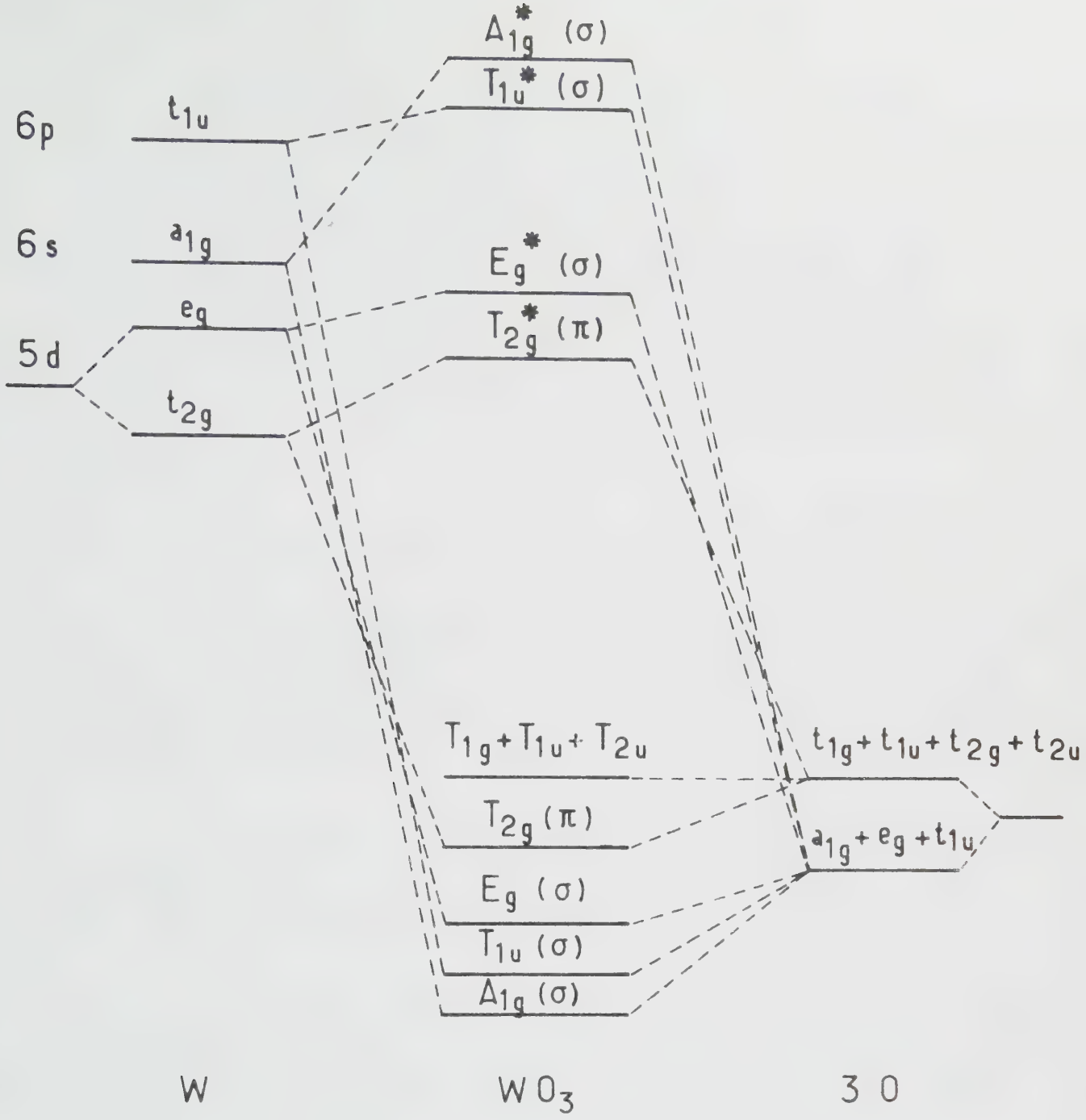


Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion W^{6+} en coordinence octaédrique

Fig . 1

bite . On peut expliquer ce comportement soit par un recouvrement direct des orbitales t_{2g} du tungstène, soit par un recouvrement indirect à 90° environ des orbitales t_{2g} ou e_g par l'intermédiaire des orbitales p de l'oxygène (fig. 2). Les liaisons de ce dernier type seront d'autant plus fortes que les orbitales p de l'oxygène ne sont pas impliquées dans d'autres liaisons. L'importance du caractère covalent de la liaison croît avec le recouvrement des orbitales concernées et la proximité de leurs niveaux d'énergie. Une certaine délocalisation électronique peut également être favorable.

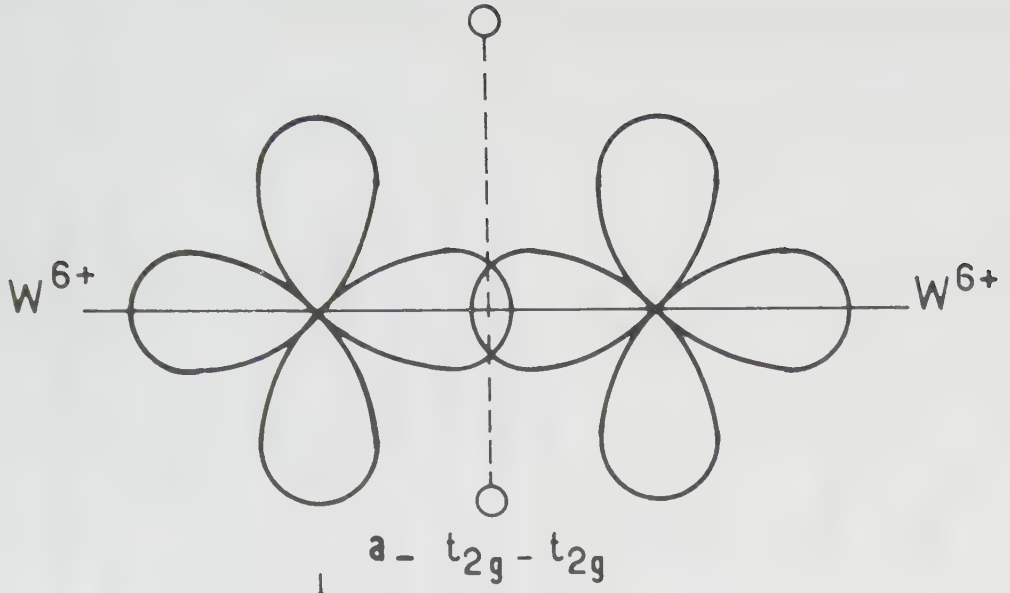
V - PLAN DE L'ETUDE EFFECTUEE

Nous avons cherché à préciser les phases obtenues et le rôle des divers types de liaisons observés dans les oxydes mixtes contenant le tungstène 6+ au sein des deux grands types structuraux. Nous avons envisagé tour à tour :

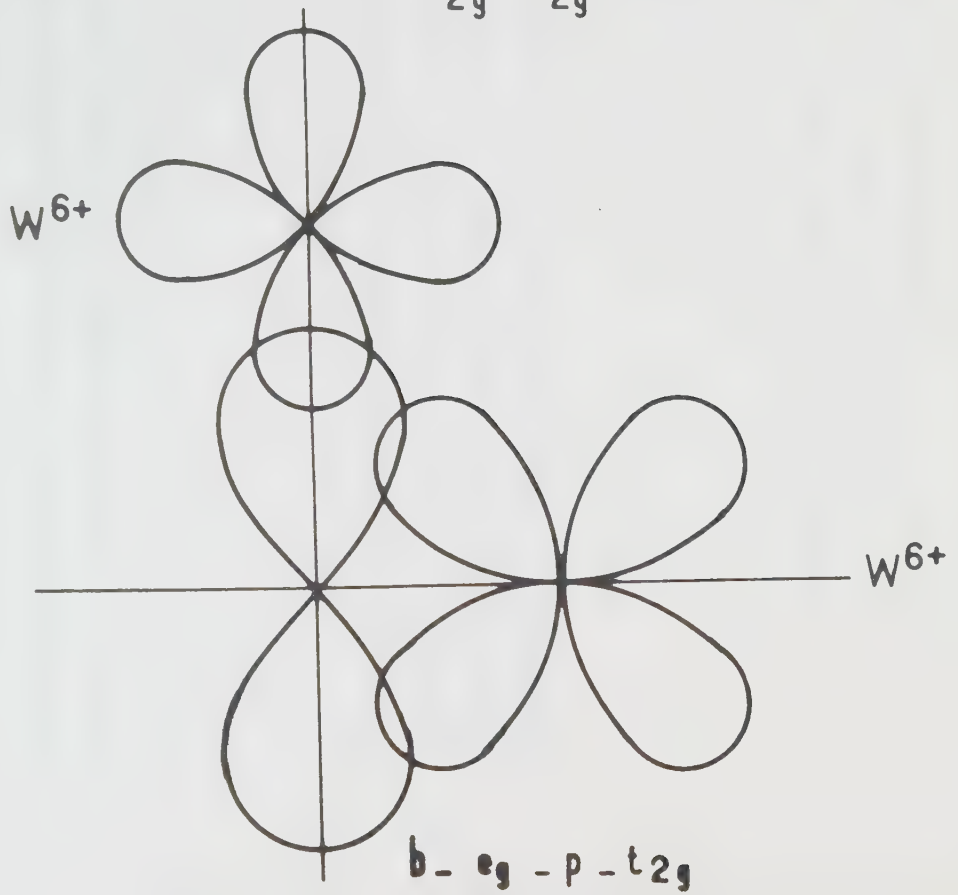
- les structures dans lesquelles les octaèdres $[WO_6]$ ont tous des sommets communs ou forment des paires à arêtes communes
- les structures de type wolframite.

Nous avons introduit dans les réseaux tridimensionnels d'octaèdres oxygénés des ions trivalents qui, grâce à la diversité de leurs structures électroniques permettent un plus grand nombre de comparaisons.

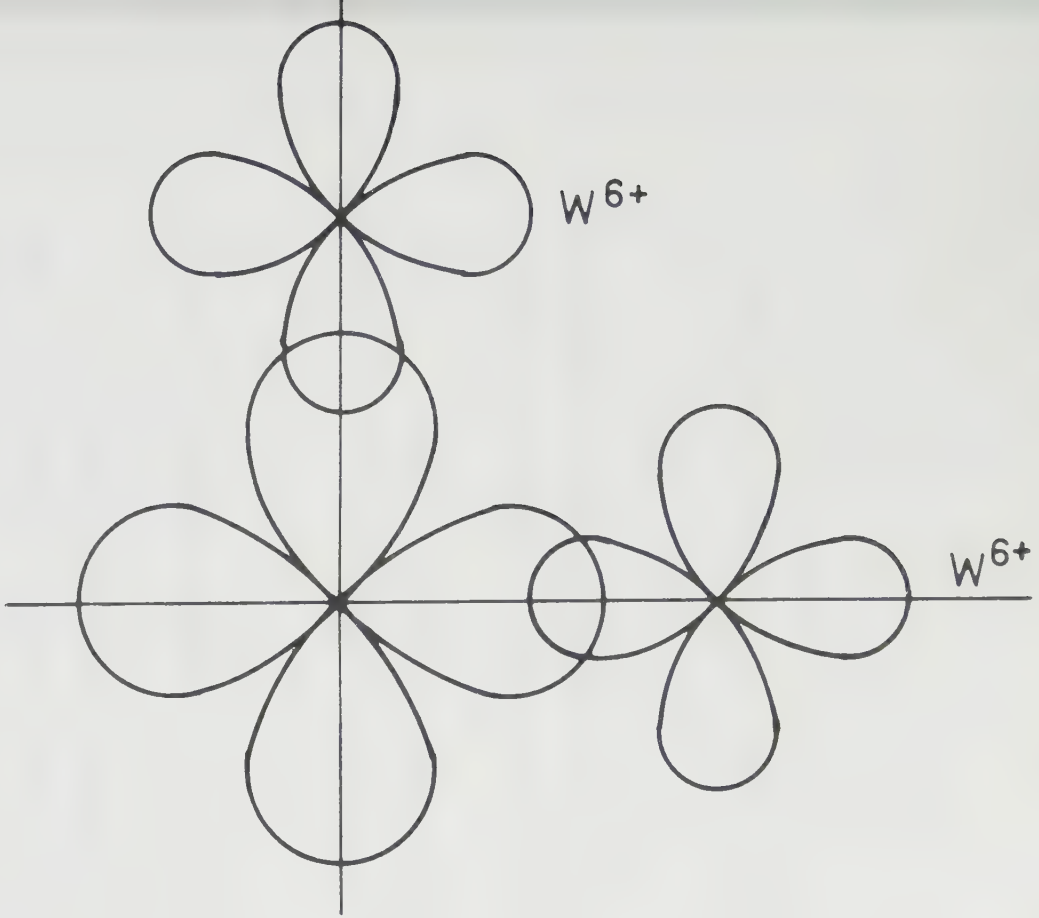
Nous avons d'abord étudié le réarrangement que subissait le réseau octaédrique de WO_3 lors de la substitution partielle des ions W^{6+} par des ions d'éléments de transition B^{3+}, la compensation de charges électriques étant assurée par des ions volumineux qui ne soient pas susceptibles d'occuper les sites octaédriques. Il en résultait obligatoirement une modification du réseau de type ReO_3. L'ion volumineux introduit était soit un ion monovalent suffisamment gros soit un ion terre rare, il se plaçait dans les cavités de grande taille qui apparaissaient dans le réseau.



a - t_{2g} - t_{2g}



b - e_g - p - t_{2g}



c - e_g - pσ - pσ′ - e_g

Fig. 2

Si l'ion inséré A^+ est monovalent (A = K, Rb, Cs, Tl) la substitution compensée peut être schématisée de la manière suivante :

$$3\square + W^{6+} = 3A^+ + 3B^{3+},$$

conduisant à la formule générale $A_{3x}(B_xW_{1-x})O_3$ où x désigne le taux de substitution des ions W^{6+} par des ions B^{3+}.

Dans l'hypothèse où l'ion occupant les cavités est un ion terre rare Ln^{3+} cette substitution compensée s'écrira :

$$\square + W^{6+} = Ln^{3+} + B^{3+},$$

menant à la formule générale $Ln_x(B_xW_{1-x})O_3$.

Dans la première partie de ce travail nous nous sommes limités à trois types de réarrangements du réseau de type ReO_3 qui sont schématisés à la figure 3 et correspondent à des taux de substitution croissants :

- le réseau de type pyrochlore :
  x = 0,167 : A = K, Rb, Cs, Tl ; B = Al, V, Cr, Fe, Ga
- le réseau de type "bronze hexagonal de tungstène" :
  $x \backsimeq 0,25$: A = Na ; B = Cr
- le réseau de type aeschynite
  x = 0,50 : Ln = terre rare ; B = V, Cr

Dans une seconde partie, nous avons étudié les possibilités d'insertion d'ions trivalents B^{3+} dans la structure wolframite $FeWO_4$. Cette structure qui caractérise tous les tungstates MWO_4 tant que le rayon de l'ion M^{2+} est inférieur à 1 Å dérive de la structure de PbO_2 selon le mécanisme de substitution couplée :

$$2\,Pb^{4+} = W^{6+} + Fe^{2+}$$

Il se forme parallèlement à l'axe Oz des chaînes homogènes $[FeO_4]_n$ et $[WO_4]_n$ qui s'ordonnent perpendiculairement à la direction Ox pour former des plans cationiques homogènes, contenant successive-

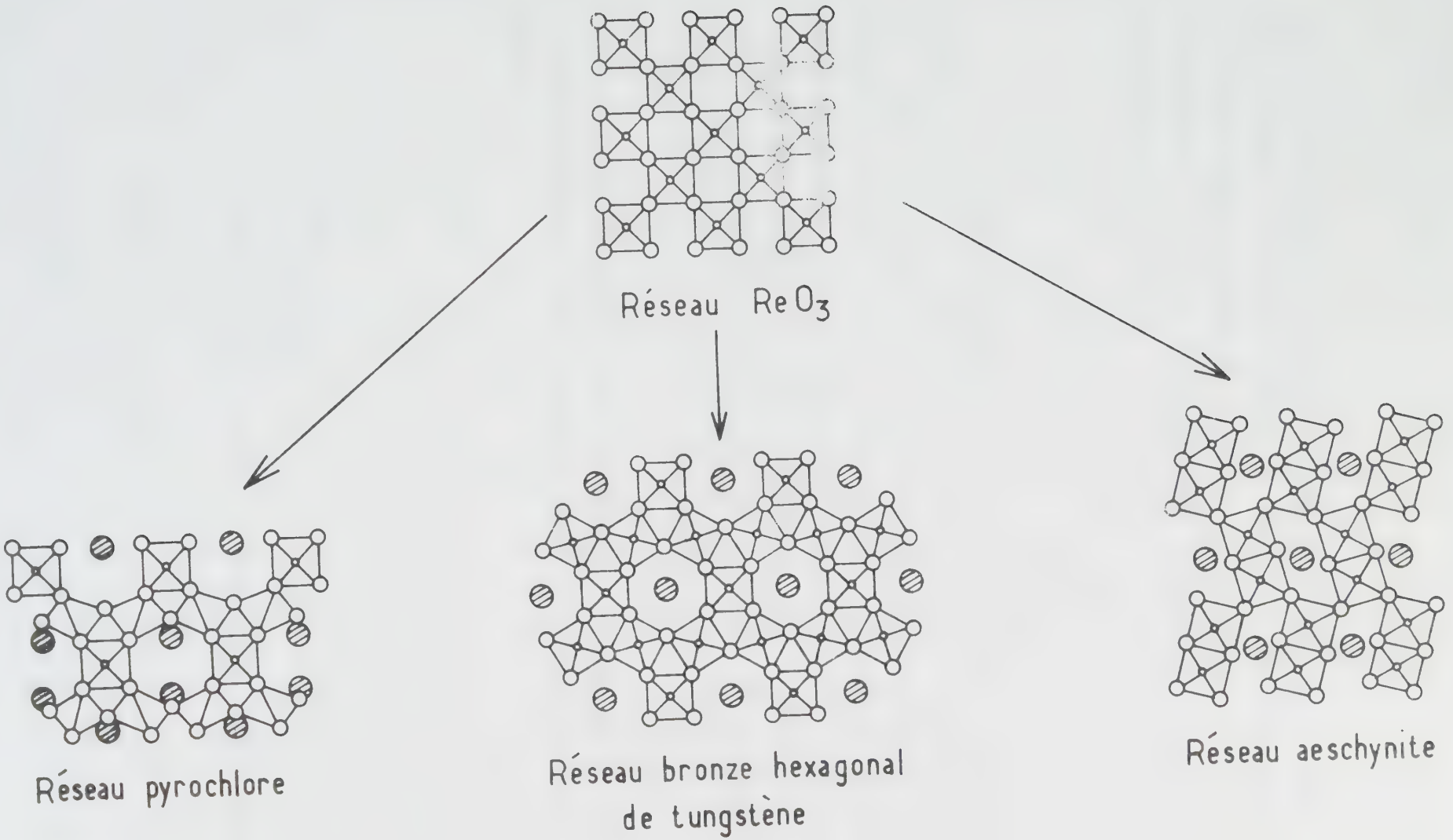

Réseau ReO_3
Réseau pyrochlore
Réseau bronze hexagonal de tungstène
Réseau aeschynite

Fig. 3

ment soit des ions Fe^{2+} soit des ions W^{6+} (fig. 4). Le seul mode d'introduction simple d'ions B^{3+} consistait à remplacer simultanément les ions Fe^{2+} et en quantités égales par des ions B^{3+} et des ions monovalents A^{+} susceptibles de s'insérer en coordinence octaédrique. Cette substitution couplée pouvait s'écrire :

$$2\,Fe^{2+} = A^{+} + B^{3+}$$

Le réseau oxygéné hexagonal compact de la structure $PbO_2\alpha$ permet de disposer en sites octaédriques des ions trivalents de tailles aussi diverses que Ga^{3+} ($r = 0,62$ Å) (26) dans $GaTaO_4$ de structure wolframite ou La^{3+} ($r = 1,14$ Å) (26) dans $LaTi_{1,5}Mo_{0,5}O_6$ de structure columbite (27). Nous ne pouvions pas présumer à priori cependant que la substitution des ions A^{+} et B^{3+} s'effectuait dans les sites des ions Fe^{2+}, ne modifiant pas l'arrangement des ions W^{6+} des chaînes $\left[WO_4\right]_n$. Une étude structurale était nécessaire pour préciser ce point.

La substitution totale des ions Fe^{2+} conduit à la formation de composés définis ABW_2O_8 que nous avons pu préparer pour les couples suivants :

A = Li B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

A = Na B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In

Le mémoire contiendra donc successivement les chapitres suivants :

- chapitre I : Etude expérimentale : préparation et caractérisation des phases nouvelles.
- chapitre II : Relations structurales dans les phases dérivées du type ReO_3 (1er groupe)
- chapitre III : Relations structurales dans les phases de type wolframite (2ème groupe)

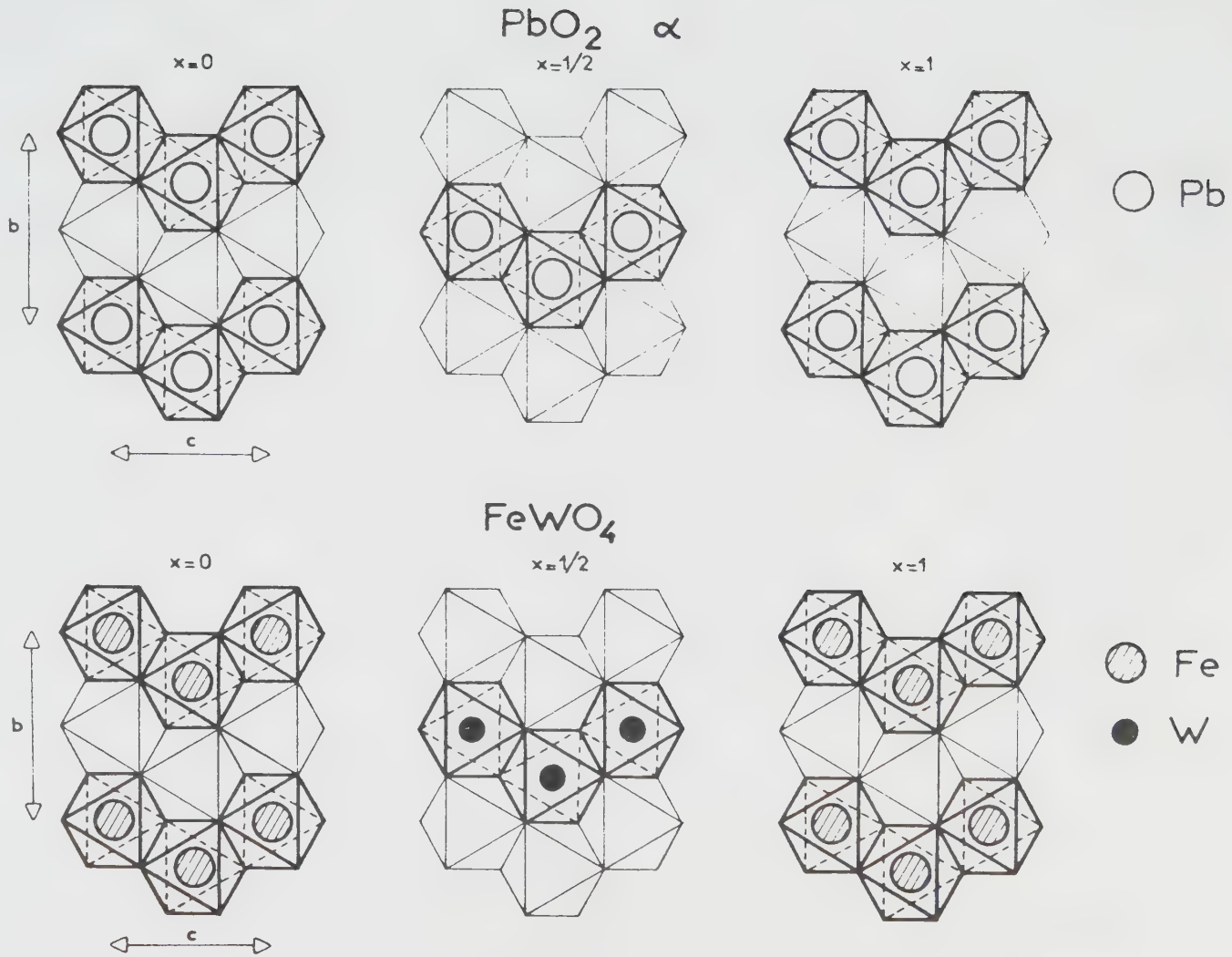


Fig. 4

- chapitre IV : Propriétés magnétiques des phases de type wolframite.

- chapitre V : Conclusions.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES DE PREPARATION

I - 1 PRODUITS DE DEPART

Les oxydes de tungstène WO_3, de vanadium V_2O_5, les oxydes Al_2O_3, Sc_2O_3, Cr_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3 et les oxydes de terres rares Y_2O_3, Pr_6O_{11}, Ln_2O_3 (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) et Tb_4O_7 sont des produits commerciaux de pureté contrôlée. Avant toute manipulation ils sont calcinés à 600°C durant quelques heures de manière à éliminer toute trace d'eau.

L'oxyde WO_2 est préparé par synthèse directe à 1100°C sous courant d'azote sec à partir d'un mélange d'oxyde WO_3 et de tungstène métallique dans les proportions correspondant à la réaction :

$$2\,WO_3 + W \longrightarrow 3\,WO_2$$

Le tungstène métallique est obtenu par réduction à 1000°C sous courant d'hydrogène de l'oxyde WO_3.

La lithine, les carbonates alcalins, l'oxyde CrO_3 et le bichromate de sodium $Na_2Cr_2O_7$ sont également séchés avant utilisation à une température compatible avec leur stabilité thermique, respectivement à 400, 150 et 300°C.

Le taux en fer du nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3$, $6\,H_2O$ est déterminé par analyse volumétrique : les ions Fe^{3+} après réduction en Fe^{2+} par des ions Sn^{2+} sont dosés par une solution de titre connu d'ions $Cr_2O_7^{2-}$.

I - 2 METHODES DE SYNTHESE

Les manipulations sont effectuées en boîte à gants lorsqu'elles mettent en jeu des carbonates alcalins ou l'oxyde CrO_3 sensibles à l'humidité ambiante.

Les mélanges, réalisés dans les proportions stoechiométriques correspondant à la réaction étudiée, sont intimement broyés puis placés dans une nacelle d'or qui est introduite dans un tube d'alumine. Celui-ci est parcouru par un courant d'oxygène sec lorsque les oxydes trivalents sont à leur degré d'oxydation le plus stable. Dans le cas contraire, celui des composés du vanadium trivalent, le mélange est introduit dans un tube d'or ou de platine scellé et lui-même placé dans un tube de vycor scellé sous vide.

La température de réaction varie avec la nature de la phase préparée. Généralement deux traitements thermiques successifs, effectués à la même température et entrecoupés d'un broyage sont nécessaires.

I . 3 METHODES DE PREPARATION DES COMPOSES DU CHROME ET DU FER

Les tentatives de synthèse directe des phases de formule ABW_2O_8 de structure wolframite et des phases $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ de structure pyrochlore à partir des mélanges d'oxydes WO_3, Cr_2O_3 ou $Fe_2O_3\alpha$, et de la lithine ou du carbonate alcalin dans les proportions stoechiométriques ont toujours conduit à un mélange de phases. La faible réactivité des oxydes de chrome et de fer exigeait des températures beaucoup trop élevées, qui entraînaient la fusion des mélanges réactionnels et la volatilisation partielle des oxydes alcalins.

Les températures de préparation ont pu être abaissées en choisissant des produits de départ plus réactifs tels CrO_3, $Na_2Cr_2O_7$ ou $Fe(NO_3)_3, 6H_2O$. Le choix de produits de départ particulièrement réactifs ne s'impose plus lors de la préparation des composés de la série $LnCrWO_6$, qui s'effectue à haute température.

I - 3 - 1 PREPARATION DES COMPOSES ABW_2O_8 (A = Li, Na)

I - 3 -1 -1 $ACrW_2O_8$

$LiCrW_2O_8$ résulte de l'action de CrO_3 sur un mélange de WO_3 et de LiOH en proportions stoechiométriques.

$NaCrW_2O_8$ est obtenu par décomposition de $Na_2Cr_2O_7$ en présence de WO_3.

Dans les deux cas on effectue deux traitements thermiques successifs à 500 et 650°C entrecoupés d'un broyage.

I - 3 - 1 - 2 $AFeW_2O_8$

$LiFeW_2O_8$ est préparé par action du nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3, 6H_2O$ sur un mélange de WO_3 et de LiOH dans des proportions correspondant à la réaction :

$$4\,LiOH + 2\,Fe(NO_3)_3, 6H_2O + 6\,WO_3 \longrightarrow 2\,LiFeW_2O_8 + Li_2W_2O_7 + 8\,H_2O + \text{vapeurs nitreuses}$$

Dans un premier temps le mélange de départ est porté lentement à 550°C, température qui correspond à la décomposition du nitrate ferrique. Lorsque celle-ci est terminée, on effectue un recuit de 24 h à 650°C. Le ditungstate de lithium $Li_2W_2O_7$ est éliminé par dissolution dans une solution d'ammoniaque concentrée.

$NaFeW_2O_8$ est préparé exactement dans les mêmes conditions, Na_2CO_3 se substituant à la lithine dans le mélange des constituants initiaux.

I - 3 - 1 - 3 Stabilité thermique

Tous ces composés sont peu stables à la chaleur. La réaction de décomposition qui se produit lors de la fusion non congruente peut être schématisée de la manière suivante :

$$4\,ABW_2O_8 \longrightarrow 2\,B_2WO_6 + 2\,A_2W_2O_7 + 2\,WO_3$$

Leurs températures de décomposition sont indiquées au tableau I.

TABLEAU I

	$T_{déc.} \pm 10°C$
$LiCrW_2O_8$	870
$NaCrW_2O_8$	820
$LiFeW_2O_8$	940
$NaFeW_2O_8$	830

Pour $LiFeW_2O_8$ et $NaFeW_2O_8$ P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA (28, 29, 30) ont annoncé des températures de fusion congruente respectives de 1020 et 900°C. Ces températures ont été déterminées par analyse thermique différentielle dont l'enregistrement présente des pics s'étendant sur plusieurs dizaines de degrés. Ceci peut expliquer l'écart avec nos valeurs qui ont été déterminées par analyse radiocristallographique.

I - 3 - 2 PREPARATION DE LA PHASE $Na_\alpha Cr_\beta (Cr_x W_{1-x})O_{3+\varepsilon}$

Lors de la préparation de la phase $NaCrW_2O_8$ à 450°C, le diffractogramme obtenu lorsque la réaction est encore inachevée indique la présence d'une phase qui semble de type "bronze hexagonal de tungstène".

Rapidement nous nous aperçûmes que cette phase possédait une composition assez différente de celle que suggérait la simple substitution dans le réseau octaédrique d'ions W^{6+} par des ions Cr^{3+}, substitution compensée par l'insertion dans les tunnels d'ions Na^+ et conduisant à la formule $Na_{3x}(Cr_x W_{1-x})O_3$ avec $x \simeq 0,10$. La présence d'oxygène en excès semblait indiquer la présence de chrome à un degré d'oxydation supérieur à 3+. Pour cette raison nous avons étudié à 450°C la partie du diagramme $Na_2O - [2\,CrO_3] - Cr_2O_3 - 2\,WO_3$ nous permettant de déterminer les limites de composition de cette phase, à laquelle nous avons attribué la formule globale $Na_\alpha Cr_\beta (Cr_x W_{1-x}) O_{3+\varepsilon}$. Nous avons tenu compte du fait qu'à 450°C l'excès de CrO_3 se trouve décomposé.

Des mélanges de composition variable en $Na_2Cr_2O_7$, CrO_3 et WO_3 sont pesés soigneusement, puis broyés intimement en boîte à gants et portés 15 h à 450°C sous courant d'oxygène sec. Un broyage et un nouveau traitement thermique de même durée sont nécessaires afin d'obtenir un produit homogène.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence par diffraction X un

très petit domaine d'existence de cette phase dont les limites correspondent aux compositions :

$$Na_{0,20}\ Cr_{0,14}\ (Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$$

et $$Na_{\alpha}\ Cr_{0,12}\ (Cr_{\frac{0,49+\alpha}{3}}\ W_{1-\frac{0,49+\alpha}{3}})O_{3,115}$$

avec $0,20 \leqslant \alpha \ll 0,23$

Ce domaine d'existence apparaît à l'intérieur du diagramme $Na_2O - [2\,CrO_3] - Cr_2O_3 - 2\,WO_3$ donné à la figure 6 qui recourt à la représentation de JANECKE pour les systèmes quaternaires.

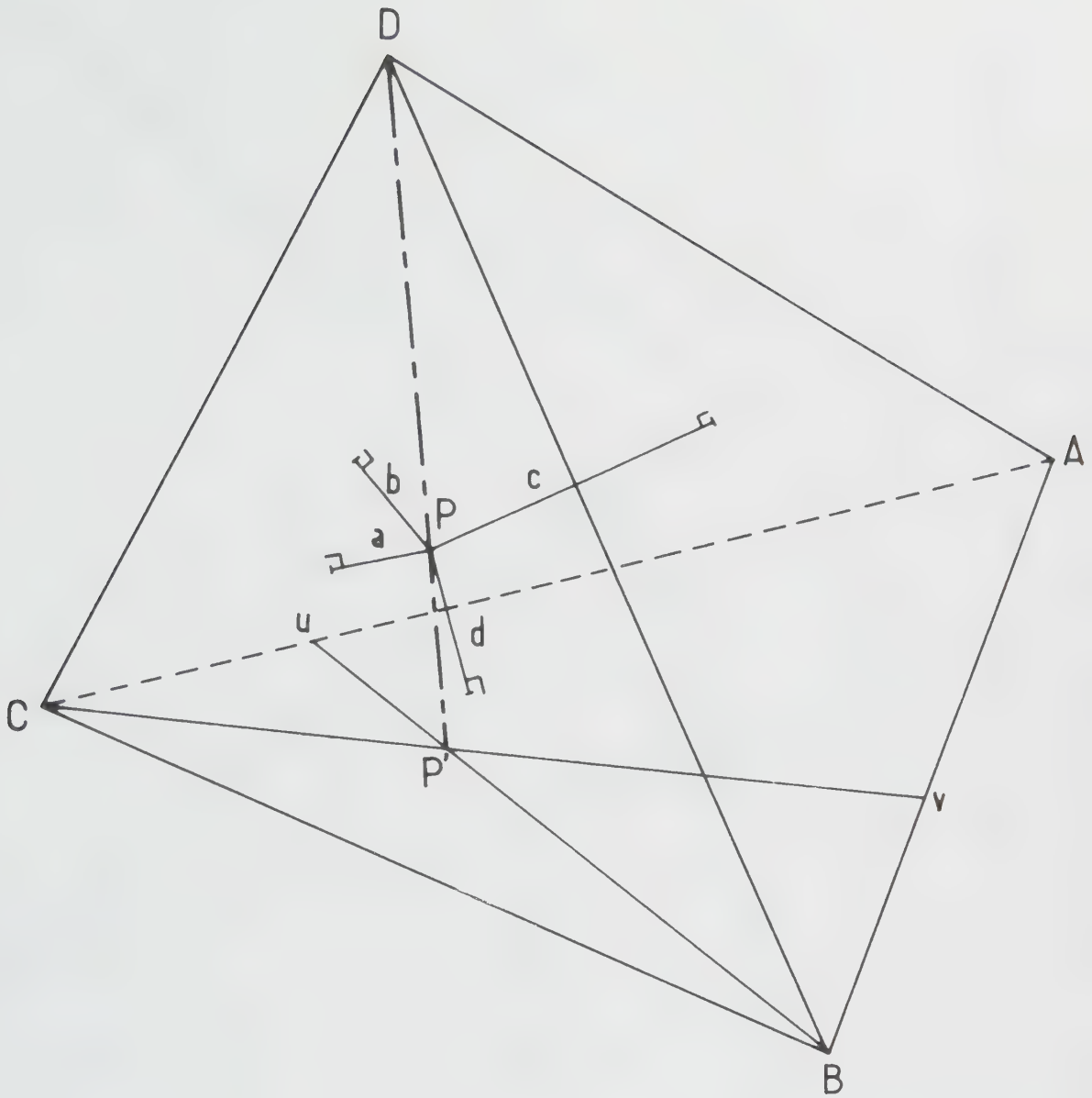
I - 3 - 2 - 1 Principe de la représentation de JANECKE (31)

La figure 5 illustre le principe de la représentation d'un point P intérieur au tétraèdre ABCD et correspondant au mélange a + b + c + d. On utilise les projections de P à partir des sommets sur la face opposée du tétraèdre constitutif.

Soit P' par exemple l'intersection de la droite DP avec le plan ABC. La droite BP' coupant AC en u représente le lieu des points dont le rapport $\frac{c}{a}$ est constant et identique à celui du point P. Et de même CP' détermine sur le côté AB le point v représentant le rapport de compositions $\frac{a}{b}$ au point P. Le point P' du triangle ABC permet donc de connaître les rapports entre les constituants pris deux à deux dans la phase P. En répétant la même opération sur un autre plan, ACD par exemple, on obtient une description complète du système.

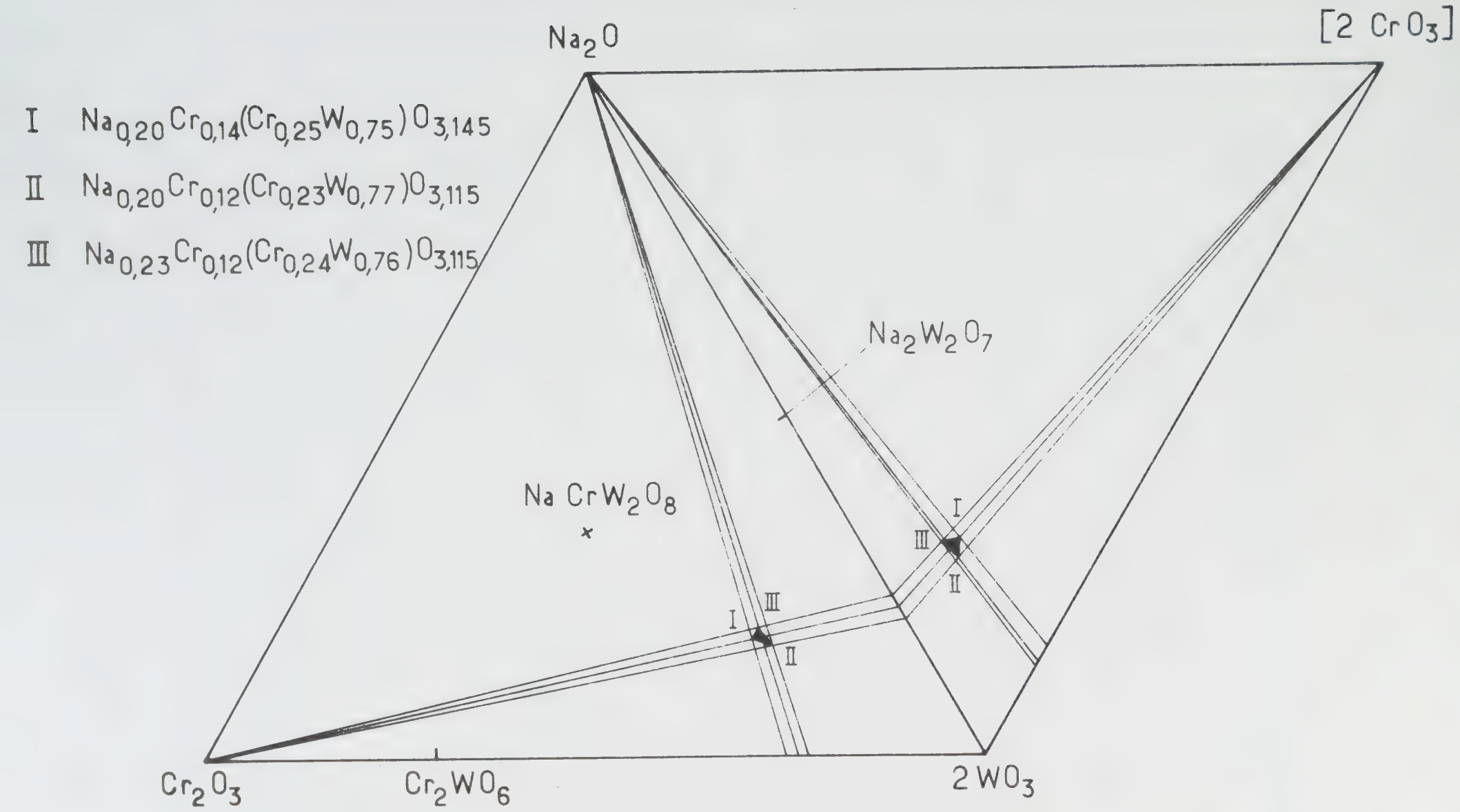
I - 3 - 2 - 2 Stabilité de la phase $Na_{\alpha}\ Cr_{\beta}(Cr_x W_{1-x})O_{3+\epsilon}$

Cette phase se caractérise par son instabilité thermique, se décomposant dès 480°C en donnant naissance au tungstate $NaCrW_2O_8$, au trirutile Cr_2WO_6 et à l'oxyde WO_3.



Principe de la représentation de JÄNECKE

Fig. 5



Représentation de la phase $Na_\alpha Cr_\beta(Cr_xW_{1-x})O_{3+\varepsilon}$ dans le diagramme quaternaire

$Na_2O - [2\,CrO_3] - Cr_2O_3 - 2WO_3$ à 450 °C

Fig. 6

La réaction de décomposition correspondant par exemple au composé $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$ est la suivante :

$$Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145} \longrightarrow$$

$$0,20\ NaCrW_2O_8 + 0,095\ Cr_2WO_6 + 0,255\ WO_3 + 0,105\ O_2\uparrow$$

I - 3 - 3 PREPARATION DES COMPOSES $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl)

Les phases $ACr_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl) résultent de l'action de CrO_3 sur un mélange de WO_3 et de carbonate monovalent A_2CO_3 dans les proportions correspondant à la réaction :

$$6\ A_2CO_3 + 4\ CrO_3 + 20\ WO_3 \longrightarrow 12\ ACr_{1/3}W_{5/3}O_6 + 3\ O_2\uparrow + 6\ CO_2\uparrow$$

Comme lors de la préparation des phases $ACrW_2O_8$ deux traitements thermiques successifs à 500 et 650°C sous courant d'oxygène sec et entrecoupés d'un broyage sont nécessaires.

Les phases $AFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl) sont préparées de manière analogue aux tungstates $AFeW_2O_8$ (A = Li, Na) à partir d'un mélange de carbonate monovalent, d'oxyde WO_3 et de nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3, 6H_2O$. Les tungstates alcalins susceptibles de se former sont éliminés par lavage à l'ammoniaque.

I - 3 - 4 PREPARATION DES COMPOSES $LnCrWO_6$

Les températures de préparation plus élevées des composés $LnCrWO_6$ ne nécessitent plus l'emploi de composés particulièrement réactifs comme l'oxyde CrO_3. Ils peuvent être préparés à l'air par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxydes dans les proportions correspondant à la réaction générale :

$$Ln_2O_3 + Cr_2O_3 + 2\ WO_3 \longrightarrow 2\ LnCrWO_6$$

Les températures de réaction varient de 1150°C pour le composé du samarium à 1230°C pour celui de l'erbium.

I - 4 METHODE GENERALE DE PREPARATION DES COMPOSES DU VANADIUM TRIVALENT

Toutes les préparations des phases AVW_2O_8 (A = Li, Na), $AV_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A =K, Rb, Cs) et $LnVWO_6$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sont effectuées en tubes scellés d'or ou de platine dont la nature dépend de la température de réaction. Le tube métallique est lui-même introduit dans un tube de silice scellé sous vide dynamique.

Dans tous les cas, la méthode de préparation implique la réduction de l'oxyde V_2O_5 lui-même ou d'un vanadate par l'oxyde WO_2, réaction qui peut être schématisée par la réaction d'oxydo-réduction :

$$V^{5+} + W^{4+} \longrightarrow W^{6+} + V^{3+}$$

I - 4 - 1 PREPARATION DES COMPOSES AVW_2O_8 (A = Li, Na)

Ces phases sont préparées par action de WO_2 sur les composés de structure brannérite $LiVWO_6$ (20) et $NaVWO_6$ (5) :

$$AVWO_6 + WO_2 \longrightarrow AVW_2O_8$$

La synthèse est terminée après deux traitements thermiques de 15 h à 750°C pour $LiVW_2O_8$, à 700°C pour $NaVW_2O_8$.

Ces phases sont stables respectivement jusqu'à 960 et 750°C, températures à partir desquelles elles commencent à se décomposer.

I - 4 - 2 PREPARATION DES COMPOSES $AV_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs)

La réaction générale de préparation de ces phases peut être

schématisée de la manière suivante :

$$3\,A_2WO_4 + V_2O_5 + 5\,WO_3 + 2\,WO_2 \longrightarrow 6\,AV_{1/3}W_{5/3}O_6$$

Les températures de préparation sont respectivement de 700°C pour le composé du potassium, de 800°C pour le composé du rubidium et de 900°C pour le composé du césium.

I - 4 - 3 PREPARATION DES COMPOSES $LnVWO_6$

Ces phases sont obtenues à l'état solide à 1100°C par réaction entre l'oxyde WO_2 et le vanadate de terre rare correspondant $LnVO_4$ selon la réaction :

$$LnVO_4 + WO_2 \longrightarrow LnVWO_6$$

Les vanadates $LnVO_4$ de structure zircon, à l'exception de $LaVO_4$ de structure monazite (32), sont obtenus par réaction à l'état solide entre l'oxyde V_2O_5 et l'oxyde de terre rare Ln_2O_3, ou respectivement Pr_6O_{11} et Tb_4O_7 dans le cas du praséodyme et du terbium. Après un premier traitement thermique à 650°C nécessaire afin d'éviter la fusion de V_2O_5, la réaction est terminée par un traitement thermique de 15 h à 1000°C.

I - 5 PREPARATION DES AUTRES COMPOSES ABW_2O_8 ET $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = Li, Na ; B = Sc, Ga, In, Ln)

I - 5 - 1 COMPOSES ABW_2O_8 DE TYPE WOLFRAMITE (A = Li, Na B = Sc, Ga, In)

I - 5 - 1 - 1 Composés $LiBW_2O_8$

Nous utilisons l'action de la lithine LiOH sur un mélange stoechiométrique de WO_3 et d'oxyde trivalent Sc_2O_3, Ga_2O_3 ou In_2O_3. On effectue un premier traitement thermique à 600°C pour éviter un départ prématuré de LiOH puis le produit est recuit à une température inférieure au point de fusion : 800°C dans le cas du gallium, 900°C dans le cas du scandium, et 950°C pour l'indium.

I - 5 - 1 - 2 Composés $NaBW_2O_8$

Les phases $NaBW_2O_8$ sont obtenues par action du carbonate de sodium sur un mélange d'oxydes antagonistes. Deux traitements thermiques de 15 h sont également nécessaires ; le premier a lieu dans tous les cas à 800°C, le second à 800°C pour le gallium, à 900°C pour le scandium et à 950°C pour l'indium.

I - 5 - 1 - 3 Stabilité thermique

Tous ces tungstates sont stables à l'air jusqu'à leur point de fusion. L'analyse thermique différentielle n'indique qu'un seul pic correspondant à la fusion. Les diagrammes de rayons X obtenus après refroidissement des phases liquides impliquent une fusion congruente. Les températures de fusion des diverses phases obtenues sont données au tableau II où elles sont comparées aux valeurs publiées ultérieurement par P. V. KLEVTSOV, A. V. DEMENEV et R. F. KLEVTSOVA (29) pour les

composés du lithium et par P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA pour ceux du sodium (30). Elles sont en excellent accord avec les valeurs indiquées par ces auteurs à l'exception toutefois de $NaScW_2O_8$ pour lequel V. N. KARPOV, E. Ya. RODE et O. V. SOROKINA (33) donnent comme eux une température de fusion non congruente à 845°C. La faible quantité de Sc_2O_3 dont nous disposions ne nous a permis d'effectuer qu'une seule expérience.

TABLEAU II

	$T_F \pm 10°C$ nos valeurs	$T_F \pm 20°C$	Ref.
$LiScW_2O_8$	935	940	29
$NaScW_2O_8$	910	840	30
$LiGaW_2O_8$	950	910	29
$NaGaW_2O_8$	820	835	30
$LiInW_2O_8$	1110	1120	29
$NaInW_2O_8$	990	1010	30

Une fois fondus ces tungstates sont relativement peu stables, se décomposant par volatilisation d'oxyde alcalin ou d'un tungstate alcalin.

I - 5 - 2 COMPOSES $LiLnW_2O_8$ DE TYPE WOLFRAMITE

I - 5 - 2 - 1 Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm

Ces composés se différencient des précédents par l'existence de trois variétés allotropiques en fonction de la température. Les variétés basse température α sont obtenues par calcination d'un mélange stoechiométrique d'oxyde de terre rare, de lithine et de WO_3. Deux traitements thermiques entrecoupés d'un broyage sont nécessaires pour que la réaction soit totale. Le premier qui dure 15 h s'effectue à 650°C. Les conditions

opératoires du second varient avec l'élément lanthanidique inséré ; il s'effectue à des températures allant de 750 à 680°C pendant des temps variant de 15 à 72 h quand on passe du thulium au terbium.

Les phases $LiLnW_2O_8\alpha$ se transforment en une variété allotropique β , puis γ aux températures indiquées au tableau III, qui donne également les points de fusion.

TABLEAU III

	$T_{\alpha\rightarrow\beta}$ ± 10°C	$T_{\beta\rightarrow\gamma}$ ± 10°C	T_F ± 10°C
$LiYW_2O_8$	700	910	1050
$LiTbW_2O_8$	670	690	1120
$LiDyW_2O_8$	740	770	1100
$LiHoW_2O_8$	760	800	1080
$LiErW_2O_8$	790	940	1060
$LiTmW_2O_8$	800	970	1000

Les températures ont été déterminées à la fois par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température. Seule la transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ est réversible.

I - 5 - 2 - 2 Ln = Yb, Lu

Les phases $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$ proviennent de la calcination d'un mélange équimolaire de WO_3 et d'oxyde trivalent avec la lithine. La réaction est totale après deux chauffes de 15h à 650 et 750°C. Une seule variété, isotype de la forme β précédente, a été obtenue.

$LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$ se décomposent respectivement après fusion à 950 et 970°C suivant la réaction :

$$2\,LiLnW_2O_8 \longrightarrow Ln_2(WO_4)_3 + Li_2WO_4$$

Ln = Yb, Lu

I - 5 - 3 COMPOSES $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ DE TYPE PYROCHLORE (A = K, Rb, Cs, Tl ; B = Al, Ga)

Ces phases sont préparées par action du carbonate alcalin sur les oxydes Al_2O_3 ou Ga_2O_3 et l'oxyde WO_3. Les températures de réaction sont de 750°C pour les composés du potassium, du rubidium ou du césium. Dans le cas des composés du thallium, un premier traitement a lieu à 550°C de manière à amorcer la réaction sans pour autant occasionner une volatilisation de Tl_2O.

I - 6 IDENTIFICATION ET ANALYSE DES PHASES OBTENUES

I - 6 - 1 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'analyse radiocristallographique sur poudre a été effectuée soit sur un film exposé dans une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence, soit sur diffractogramme réalisé à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS ; dans les deux cas la radiation utilisée est le rayonnement Kα du cuivre. Dans certains cas, une vérification était effectuée à l'aide d'une chambre à focalisation Guinier-Hägg, plus sensible pour la détection des impuretés.

Les distances réticulaires ont été déterminées avec précision à partir des diffractogrammes étalonnés par introduction dans l'échantillon de germanium de haute pureté. Les paramètres cristallins ont ensuite été affinés par la méthode des moindres carrés sur calculateur IBM 360.

Les diverses variétés allotropiques et leurs domaines d'existence ont été mis en évidence à l'aide d'une chambre haute température de type NORELCO montée sur goniomètre PHILIPS. Les températures de transition ont été déterminées en interpolant les valeurs d'une courbe d'étalonnage préalablement établie par J. Y. BARRAUD (34).

Il s'est avéré nécessaire généralement pour obtenir des intensités significatives à partir des diffractogrammes de mélanger les poudres cristallines à un plastifiant afin que les orientations préférentielles ne puissent perturber les intensités des raies de diffraction mesurées.

Toutes les fois que nous avons pu obtenir des monocristaux, leur symétrie a été déterminée grâce à des diagrammes de Laüe ; les clichés de Bragg et de Weissenberg nous ont fourni les paramètres cris-

tallins et les groupes spatiaux des monocristaux étudiés.

I - 6 - 2 ANALYSE CHIMIQUE

Après attaque du composé étudié à l'acide sulfurique concentré, WO_3 précipite et est filtré après dilution de la solution, puis calciné à l'air à 600°C.

Les oxydes trivalents sont dosés dans le filtrat :

- soit par gravimétrie : Cr^{3+} et Fe^{3+} sont précipités sous forme d'hydroxydes, filtrés, lavés à l'eau ammoniacale puis calcinés.
- soit par complexométrie : le dosage des terres rares s'effectue à pH = 5,6 par complexation par l'E.D.T.A. M/10 en présence d'orangé de xylénol.

Le taux en vanadium trivalent peut être facilement connu par oxydation sous oxygène sec du composé et détermination de l'augmentation de masse. La prise de poids correspond à l'oxydation de V^{3+} en V^{5+}.

Les taux en éléments alcalins, (Li, Na, K) sont déterminés par spectrophotométrie de flamme.

I - 6 - 3 MESURES DE DENSITE

Les mesures de densité ont été réalisées soit par pycnométrie dans l'orthophtallate de diéthyle, soit dans les cas plus délicats par la méthode de poussée hydrostatique mise au point au laboratoire (35).

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE

DES PHASES

DERIVEES DE LA PEROVSKITE

II - 1 PHASES DERIVANT DE LA STRUCTURE PYROCHLORE

La substitution d'ions W^{6+} par des ions au degré d'oxydation 3+ : $B^{3+} = Al^{3+}$, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, compensée par l'insertion d'ions monovalents de grande taille, conduit à un réarrangement du réseau octaédrique de WO_3 et à la formation de composés de formule $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl) et de structure pyrochlore.

Les valeurs des paramètres des diverses phases isolées correspondant à cette composition sont consignées au tableau IV. Le dépouillement et l'indexation du spectre X sont donnés en annexe (tableaux I à IV). Nous n'avons jamais observé de domaine d'existence pour ces phases, du type de celui signalé récemment par R. SABATIER et G. BAUD (36) pour la phase $Rb_{3x}(Cr_xW_{1-x})O_3$ avec $0,50 \leqslant 3x \leqslant 0,56$.

Certains pyrochlores à base de potassium, comme $KNbWO_6$ et $KTaWO_6$ caractérisés par C. MICHEL et B. RAVEAU (37), présentent la particularité de fixer des molécules d'eau au contact de l'humidité atmosphérique. Une telle propriété pose le problème de la détermination des positions respectives des ions monovalents et des molécules d'eau dans les cavités du réseau oxygéné de la structure pyrochlore. Une telle difficulté devait également se présenter pour nos propres composés du potassium.

II - 1 - 1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE PYROCHLORE

La structure pyrochlore correspond lorsque tous les sites sont occupés à la formulation $A_2B_2X_6X'$. Elle est de symétrie cubique et de groupe spatial $Fd3m$, O_h^7 ; la maille cristalline possède un paramètre légèrement supérieur à 10 Å avec 8 motifs par maille.

L'origine de la maille étant choisie en $\bar{3}m$ les positions cristallographiques sont alors les suivantes :

TABLEAU IV

$AB_{1/3}W_{5/3}O_6$	a(± 0,005) Å	$d_{calc.}$	$d_{exp.}$ (± 0,05)
$KAl_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,169	5,69	5,65
$KV_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,253	5,65	5,59
$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,227	5,70	5,65
$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,252	5,67	5,64
$RbAl_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,176	6,28	6,26
$RbV_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,261	6,21	6,17
$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,232	6,28	6,20
$RbFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,256	6,24	6,18
$RbGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,223	6,36	-
$CsAl_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,189	6,83	6,78
$CsV_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,290	6,74	6,64
$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,264	6,79	6,76
$CsFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,289	6,75	6,72
$CsGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,238	6,91	-
$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,234	7,73	7,68
$TlFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,264	7,68	7,64
$TlGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,224	7,83	-

A	16(d)		1/2	1/2	1/2
B	16(c)		0	0	0
X	48(f)	$[B_2X_6]$	x	1/8	1/8
X'	8(b)		3/8	3/8	3/8

La structure pyrochlore a fait l'objet de plusieurs descriptions, chacune ayant pour but de souligner une particularité structurale.

C'est ainsi que la description sous forme de fluorine déficitaire $A_2B_2X_6X'\square$ avec une maille double de la maille fluorine due à l'existence d'un ordre entre cations A et B d'une part, anions et lacunes d'autre part, permet d'expliquer la présence pour certains composés d'une variété haute température de structure fluorine désordonnée. Toutefois, une telle description présente l'inconvénient d'attribuer au cation A un environnement cubique et de déformer très fortement l'octaèdre $[BX_6]$.

Pour cette raison A. SLEIGHT (38) a préféré décrire la structure pyrochlore comme résultant d'une interpénétration d'un réseau octaédrique $[B_2X_6]$ et d'un réseau de type anticristoballite $[A_2X']$. Une telle description permet de mieux comprendre l'influence des ions A et X' sur les déformations, elle ne tient pas compte de la distorsion possible des octaèdres $[BX_6]$ et pour cette raison J. PANNETIER et J. LUCAS décrivent le réseau octaédrique lui-même à partir d'un réseau anticristoballite (39).

F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKI (40) ont remarqué que l'enchaînement des octaèdres dans les plans (111) est analogue à celui décrit par A. MAGNELI dans les bronzes hexagonaux de tungstène (41). Les plans $[BX_4]_n$ ainsi formés sont réunis entre eux par des octaèdres $[BX_6]$ qui mettent en commun avec chaque plan trois de leurs sommets, d'où la formulation $[B_2X_6]_n$.

B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER ont

montré récemment (42) qu'il était possible de décrire tout le réseau $\left[B_2X_6\right]_n$ en faisant glisser successivement les feuillets $\left[BX_4\right]_n$ d'un vecteur de module $\left|\frac{\vec{a}_{hex}\sqrt{3}}{3}\right|$ dans la direction $\left[120\right]$ à partir de l'origine de la maille hexagonale.

On comprend dans ces conditions que la structure pyrochlore soit caractérisée par un sous réseau $\left[B_2X_6\right]_n$ particulièrement stable. Ce réseau délimite deux types principaux de sites cristallographiques, tous deux susceptibles d'être occupés par des ions de grande taille :

- un site 16(d) occupé par l'ion A et situé au centre de l'hexagone oxygéné gauche qui apparaît au sein des feuillets $\left[BX_4\right]_n$.
- un site 8(b) occupé par l'ion X' et placé au centre d'un tétraèdre constitué par les quatre atomes A situés en 16(d).

Les tailles maximales des ions susceptibles d'occuper ces sites sont respectivement de 1,30 Å et de 1,80 Å. On peut donc s'attendre à ce que parmi les ions monovalents le rubidium (r_{Rb^+} = 1,47 Å) le césium (r_{Cs^+} = 1,67 Å) et le thallium (r_{Tl^+} = 1,47 Å) se disposent en 8(b), le potassium (r_{K^+} = 1,33 Å) ayant la possibilité d'occuper les deux types de sites (26).

II - 1 - 2 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES ANHYDRES

Des cristaux de $RbFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ préparés par refroidissement lent d'une solution de ce composé, dissout dans un flux de ditungstate de rubidium s'étant avérés mâclés, nous n'avons pu déterminer la structure complète. Toutefois les clichés de Laüe et de Weissenberg ont permis de vérifier la symétrie cubique, la valeur du paramètre a et le groupe spatial Fd3m, O_h^7. De plus aucune strate de surstructure correspondant à un ordre à grande distance éventuel entre les ions Fe^{3+} et W^{6+} n'a pu être mise en évidence.

Nous nous sommes donc limités à une étude structurale à partir

des 16 premières raies des spectres de poudre enregistrées à l'aide du rayonnement Kα du cuivre pour la série de composés $ACr_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl).

Les sites 16(c) étant occupés par les atomes de tungstène et de chrome répartis statistiquement et les positions 48(f) par l'oxygène avec x = 0,3125 de manière à constituer des octaèdres oxygénés réguliers, nous ne disposions donc en principe que des sites 16(d) et 8(b) pour placer les 8 atomes monovalents. Nous avons vu que théoriquement du moins seul le potassium est susceptible d'occuper les deux types de sites. Toutefois nous avons envisagé pour les quatre phases étudiées les deux hypothèses suivantes :

1°) les ions A^+ occupent tous les sites 8(b)

2°) les ions A^+ occupent statistiquement la moitié des sites 16(d).

Nous avons reporté au tableau V les valeurs des facteurs de structure observés et calculés dans chacune de ces deux hypothèses pour chaque composé, ainsi que les valeurs des facteurs de reliabilité. Celles-ci indiquent clairement qu'aussi bien dans le cas du rubidium du césium que dans celui du potassium l'ion alcalin occupe les sites 8(b), ainsi que pouvait le laisser prévoir la taille de ces ions (fig. 7).

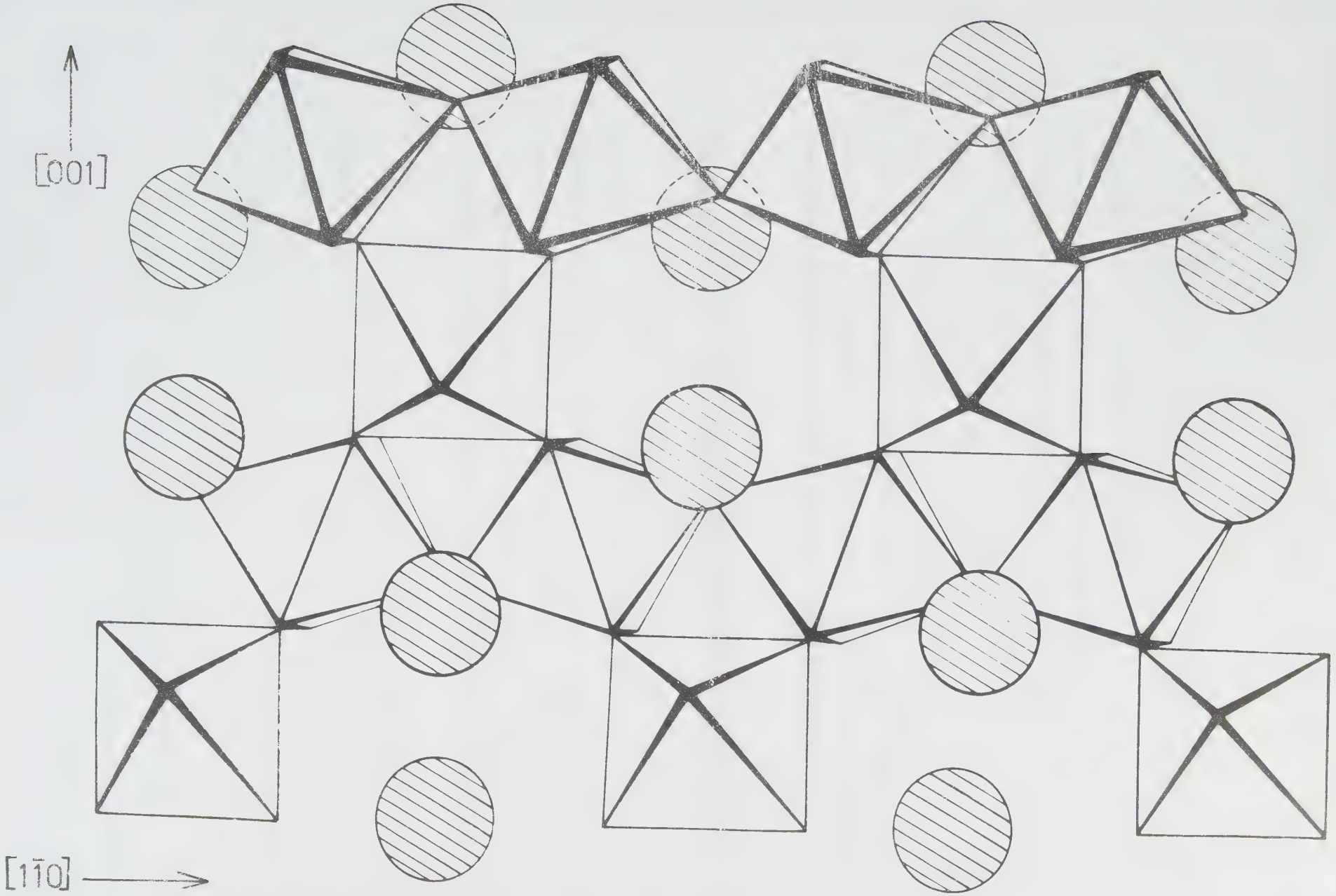
Récemment D. BABEL (43), à partir du spectre de poudre de $KNiCrF_6$ et d'un monocristal de $RbNiCrF_6$ conclut également à la localisation de l'ion alcalin en site 8(b), tout en admettant pour le potassium une grande mobilité.

Dans le cas du composé du thallium la valeur du facteur de reliabilité calculée dans l'hypothèse de l'occupation des sites 8(b) est nettement plus élevée que pour les autres composés, tout en étant très inférieure à celle qui correspondrait à 16(d). Pour tenter d'expliquer ce résultat qui

TABLEAU V

	$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$			$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$			$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$			$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$		
h k l	KF_o	$|F_c|$8(b)	$|F_c|$16(d)	KF_o	$|F_c|$8(b)	$|F_c|$16(d)	KF_o	$|F_c|$8(b)	$|F_c|$16(d)	KF_o	$|F_c|$8(b)	$|F_c|$16(d)
1 1 1	216	240	253	218	191	231	153	144	206	62	45	104
0 2 2				122	102	26	192	164	28	194	182	27
1 1 3	244	259	188	308	305	165	342	347	141	454	422	110
2 2 2	411	421	477	455	421	569	440	421	665	314	250	527
0 0 4	248	258	364	230	197	449	176	139	536	24	13	360
1 3 3	137	117	127	97	74	102	59	34	76	55	44	15
2 2 4				48	50	58	111	105	62	165	168	107
3 3 3	291	292	236	336	333	219	364	371	201	243	277	137
1 1 5	168	175	120	201	216	96	230	254	72	265	302	7
0 4 4	437	439	438	460	495	520	515	548	606	417	474	612
1 3 5	193	157	165	132	118	145	92	82	124	106	51	153
0 2 6				121	122	30	169	172	32	261	275	63
3 3 5	209	214	167	228	252	149	268	287	130	301	366	127
2 2 6	356	337	373	304	337	450	295	337	528	379	356	743
R		0, 051	0, 162		0, 098	0, 392		0, 078	0, 594		0, 13	0, 70

Facteurs de structure observés et calculés dans l'hypothèse où les cations monovalents occupent les sites 8(b) et 16(d).
Facteurs de reliabilité



Projection de la structure des phases $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ sur le plan (110)

Fig. 7

est général pour tous les pyrochlores à base du thallium, G. ORY, J.L. FOURQUET, C.JACOBONI, J.P. MIRANDAY et R. DE PAPE (44), étudiant la série de pyrochlores ANb_2O_5F (A = Rb, Cs, Tl) ont proposé de localiser le thallium en 32(e) en le déplaçant du centre de symétrie de la cavité (position 8(b)) suivant la direction [111] du cube. De nombreux auteurs ont admis cette position, de manière à obtenir un facteur de reliabilité plus faible. En ce qui nous concerne le petit nombre d'informations ne nous permet pas de conclure en toute rigueur, bien que le caractère non sphérique de l'ion thallium facilite évidemment son déplacement dans une position voisine de 8(b), mais distincte. Seule une étude sur monocristal permettrait d'infirmer ou de confirmer une telle hypothèse.

II - 1 - 3 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES HYDRATEES

Au contact de l'humidité atmosphérique les phases $KB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (B = Al, V, Cr, Fe) fixent spontanément une certaine quantité d'eau. Ce phénomène, qui n'existe que dans le seul cas où l'élément monovalent est le potassium, a déjà été signalé par D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN lors de l'étude des phases $KMCrF_6$ (M = Ni, Co), $KNiVF_6$ et $KNbWO_6$ (45), puis par C. MICHEL et B. RAVEAU pour $KTaWO_6$ (37).

Lors des études antérieures les auteurs avaient trouvé un taux d'hydratation correspondant à la fixation d'une molécule d'eau par formule AB_2O_6. Nous avons voulu vérifier ce point pour les phases $KB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (B = Al, V, Cr, Fe) par une étude thermogravimétrique effectuée sur différents échantillons.

II - 1 - 3 - 1 Détermination du taux d'hydratation

Pour une phase donnée, le taux d'hydratation dépend de trois variables : température, concentration en humidité et temps. Nous n'avons pas envisagé l'étude complète de l'équilibre mais seulement la détermination du taux d'hydratation dans des conditions de température et de concen-

tration en humidité identiques pour tous ces composés. Pour cette raison nous avons choisi d'opérer à température ambiante (23°C) dans une enceinte présentant un degré hygrométrique constant. La durée de la manipulation varie avec la nature de la phase ; elle est fixée par le temps nécessaire pour que soit obtenu un poids constant, elle ne correspond donc pas nécessairement à un état d'équilibre thermodynamique.

Tous les hydrates obtenus sont caractérisés par leur grande instabilité thermique : la déshydratation qui débute entre 60 et 80°C est totale à 200°C, la phase anhydre est alors régénérée et susceptible de fixer une nouvelle quantité d'eau à température ambiante.

La fixation d'eau ne modifie pas l'aspect général des spectres X, mais entraîne une dilatation sensible de la maille. Le tableau VI permet de comparer le paramètre de la phase hydratée à celui de la phase anhydre pour les taux d'hydratation obtenus dans les conditions que nous venons de définir. Le dépouillement et l'indexation des spectres X sont consignés en annexe (tableau V).

II - 1 - 3 - 2 Etude cristallographique

La faible stabilité thermique de ces phases n'autorise d'étude structurale qu'à partir des intensités mesurées sur spectre de poudre : nous l'avons effectuée pour le composé le plus riche en eau $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6, H_2O$.

Comme lors de l'étude cristallographique des phases anhydres, nous disposons des sites 16(d) et 8(b) pour placer les 8 atomes de potassium et les 8 molécules d'eau. Trois hypothèses de localisation des ions K^+ et des molécules d'eau sont envisageables :

1°) leur taille respective peut nous permettre de placer le potassium dans la moitié des sites 16(d), l'eau occupant les sites 8(b)

TABLEAU VI

B	x	a ± 0,005 Å Phase anhydre	a ± 0,005 Å Phase hydratée
Al	0,58	10,169	10.235
V	0,43	10,253	10,310
Cr	0,83	10.227	10,325
Fe	1,00	10,252	10,390

2°) K^+ et H_2O occupent de manière statistique la totalité des sites 16(d)

3°) les molécules H_2O occupent la moitié des sites 16(d) et les ions K^+ la totalité des sites 8(b).

Les calculs effectués pour 14 raies pour chacune de ces trois hypothèses conduisent aux facteurs de reliabilité donnés au tableau VII.

TABLEAU VII

Hypothèse	8(b)	16(d)	R
1	H_2O	K^+	0,054
2	-	$K^+ + H_2O$	0,062
3	K^+	H_2O	0,165

Le facteur de reliabilité élevé trouvé pour la troisième hypothèse nous amène à rejeter cette solution. Ce résultat n'est guère surprenant : les composés du rubidium, du césium et du thallium dans lesquels l'ion monovalent - très gros - ne peut se placer qu'en 8(b) et où l'eau par conséquent ne saurait occuper que des sites 16(d) ne donnent aucunement naissance à des hydrates.

D. BABEL (43) utilisant le spectre de poudre de $KNiCrF_6, H_2O$ avait conclu à l'occupation des sites 8(b) par des molécules H_2O et à la distribution statistique des ions K^+ dans la moitié des sites 16(d). Mais B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER (42) étudiant la phase $KTaWO_6, H_2O$ avaient fait remarquer que dans cette hypothèse la distance $K-H_2O$ anormalement courte de 2,26 Å n'était pas compatible de toute manière avec la faible stabilité de tels composés, qui se déshydratent très aisément, alors que dans le psilomélane $(Ba, H_2O)_2\ Mn_5O_{10}$ où la dis-

tance Ba-H_2O est de 2,78 Å la déshydratation ne se produit pas avant 550°C. Ils en concluaient à la répartition statistique des ions K^+ et des molécules d'eau dans les sites 16(d), hypothèse pour laquelle la distance K- H_2O est de 3,70 Å.

Pour la phase $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6, H_2O$ la même conclusion paraît s'imposer, elle est conforme à notre seconde hypothèse. Bien que l'étude correspondante n'ait pas été réalisée pour les homologues de l'aluminium du vanadium et du chrome, l'analogie du comportement thermique permet de supposer qu'il en est de même. Les molécules d'eau en occupant les sites 16(d) semblent donc entraîner un déplacement du potassium de 8(b) en 16(d) également. Cette évolution est seule compatible avec une distance K-H_2O suffisamment élevée. Elle suppose que le potassium, conformément d'ailleurs au coefficient d'agitation thermique élevé obtenu par D. BABEL, est doué d'une grande mobilité au sein du réseau oxygéné. Elle explique pourquoi toute hydratation paraît exclue pour des composés contenant des ions A^+ de plus grande taille que le potassium.

II - 2 PHASES DERIVANT DE LA STRUCTURE BRONZE HEXAGONAL DE TUNGSTENE

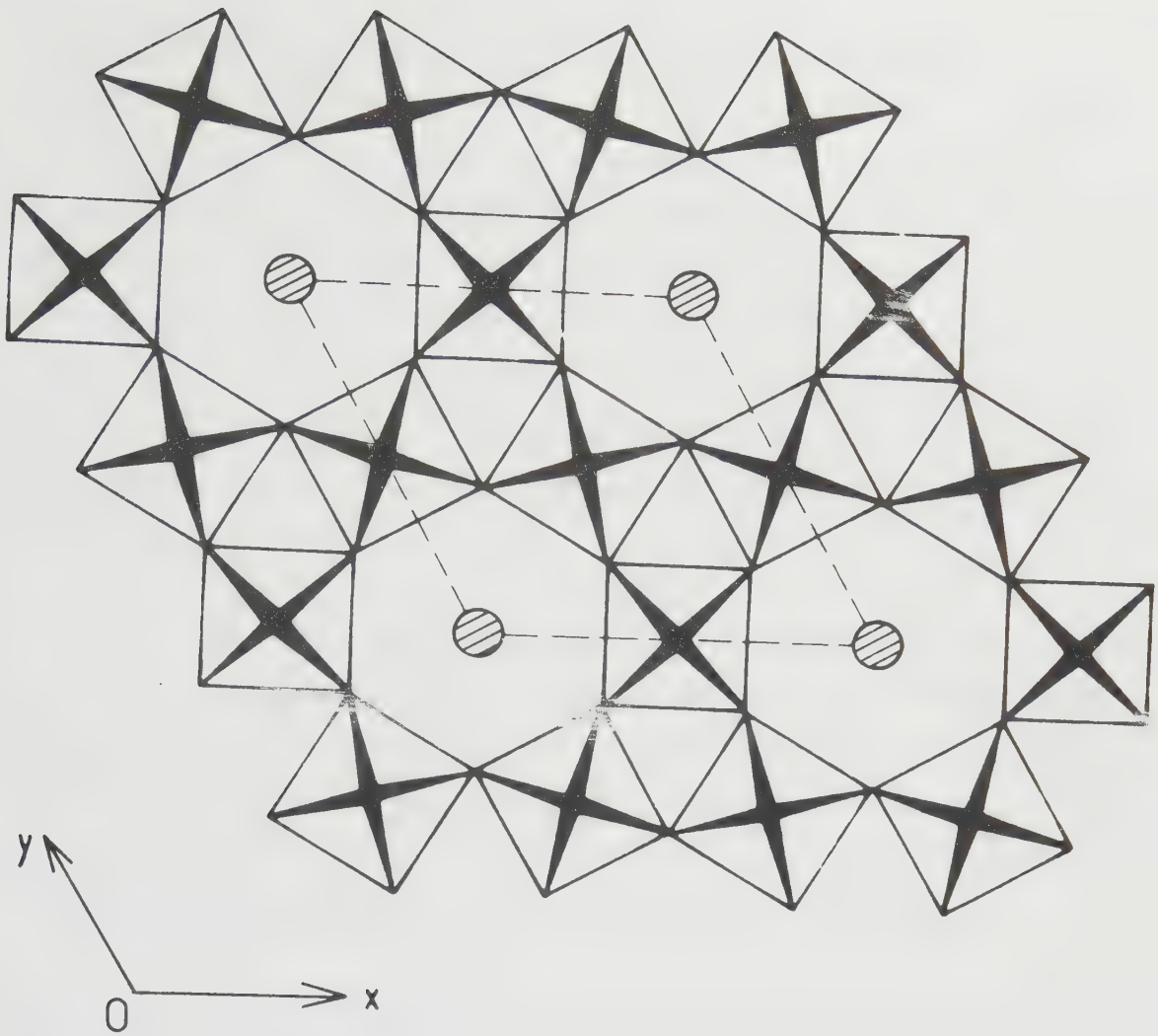
II - 2 - 1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE LA PHASE $A_{0,33}WO_3$

La figure 8 représente la projection sur le plan xOy de la structure idéalisée du bronze hexagonal de tungstène $A_{0,33}WO_3$. Cette structure qui a été déterminée par A. MAGNELI (41) à partir d'un monocristal de $Rb_{0,29}WO_3$ est constituée d'octaèdres $[WO_6]$ mettant tous leurs sommets en commun de manière à former des tunnels à section hexagonale et triangulaire se développant dans la direction Oz. Les ions A^+ en position (0, 0, 0) occupent les tunnels à section hexagonale à la même cote suivant Oz que les sommets des octaèdres. L'occupation de tous ces sites conduit à la formule $A_{0,33}WO_3$.

II - 2 - 1 - 1 Critique de la structure

Si le réseau oxygéné ne souffre pas d'ambiguité, la taille des tunnels à section hexagonale autorise l'insertion à des niveaux différents d'ions très divers, l'oxygène par exemple. La valeur élevée du paramètre c = 7,60 Å, la multiplicité du paramètre a observée par certains auteurs lors de l'étude de phases de substitution, l'existence de composés tels que $K_2W_6O_{19}$ présentant un excès d'oxygène par rapport à la formule structurale nous amènent à considérer la formule et la structure $A_{0,33}WO_3$ comme idéales, mais sujettes à de multiples déviations.

Par analogie il est intéressant de relever que A. W. SLEIGHT (46), puis N. C. STEPHENSON (47) étudiant le système Nb_2O_5-WO_3, ont caractérisé un grand nombre de phases de type "bronzes quadratiques", mais dont les tunnels à section pentagonale sont occupés par des chaînes $(MO)_n$ de longueur finie ou infinie M_nO_{n+1}, M_nO_n ou M_nO_{n-1}. Plus récemment J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER (48) iso-



Projection de la structure idéalisée du bronze de tungstène hexagonal sur le plan xOy

Fig. 8

lant les phases $Na_2Ta_8O_{21}$ et $Na_2Ta_6O_{15}F_2$ de type "bronzes quadratiques" également, ont été amenés à admettre l'existence de chaînons (Ta_4O_3) et $(Ta_3(O,F)_4)$ dans ces mêmes tunnels. La publication de la structure de $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ par D. G. CRAIG et N. C. STEPHENSON (49) fait apparaître qu'en plus des chaînons précités et des ions alcalins, des atomes de niobium isolés peuvent se placer dans les tunnels. Ces rappels sur les multiples possibilités d'insertion dans les tunnels à section pentagonale des bronzes de tungstène quadratiques ou de leurs homologues peuvent être significatifs également pour les bronzes hexagonaux.

Il ne faut pas oublier de plus la possibilité d'insertion dans les sites triangulaires d'ions de petite taille tels que le lithium, ainsi que l'ont montré E. BANKS et A. GOLDSTEIN (50) lors de l'étude des bronzes hexagonaux $K_xLi_yWO_3$ et L. G. VAN UITERT, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, C. D. CAPIO, E. F. DEARBORN et W. A. BONNER (51) dans le composé $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ de structure "bronze quadratique".

II - 2 - 2 PHASES SUBSTITUEES DE TYPE "BRONZE HEXAGONAL"

Nous avons vu précédemment que la substitution des ions W^{6+} par des ions de taille voisine, mais de charge différente, et compensée par l'insertion dans les tunnels à section hexagonale d'ions monovalents de grande taille-potassium, rubidium, césium ou thallium-ont fait l'objet de nombreuses études dans le cas où l'élément de substitution est le vanadium, le niobium et le tantale au degré d'oxydation 5+.

Récemment R. SABATIER et G. BAUD (36) étudiant la série $Rb_y(M_xW_{1-x})O_3$, ont montré que pour $0,23 \leqslant y \leqslant 0,31$ toutes ces phases possédaient la structure "bronze hexagonal" lorsque $M^{n+} \equiv Li^+$, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Nb^{5+}. Le domaine d'existence mis en évidence ne varierait pas avec la nature de l'élément de substitution. Les auteurs observent cependant une légère diminution des paramètres cristallins pour un taux

de substitution croissant lors du remplacement des ions W^{6+} par des ions de plus grande taille, bien que cette substitution s'accompagne par surcroît de l'insertion d'ions Rb^{+} dans les tunnels. Ce résultat met en lumière la prudence avec laquelle les domaines d'existence doivent être déterminés par diffraction X. Seule une étude sur monocristal semble inattaquable, toute étude sur poudre étant obligatoirement limitée dans ses conclusions.

Bien qu'il nous ait été impossible d'obtenir des monocristaux, l'étude de la phase de type "bronze hexagonal" dont nous avions noté l'apparition dès 450°C lors des essais de préparation de $NaCrW_2O_8$ nous a semblé un exemple particulièrement significatif des problèmes que peut poser la distribution des atomes dans les tunnels

II - 2 - 3 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE $Na_\alpha Cr_\beta(Cr_xW_{1-x})O_{3+\xi}$

II - 2 - 3 - 1 Détermination des paramètres

Nous avons vu qu'entre les limites de composition suivantes :

$Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$ et $Na_\alpha Cr_{0,12}\left(Cr_{\frac{0,49+\alpha}{3}}W_{1-\frac{0,49+\alpha}{3}}\right)O_{3,115}$

avec $0,20 \leqslant \alpha \leqslant 0,23$

on pouvait isoler une phase comportant un diffractogramme caractéristique des "bronzes hexagonaux de tungstène" et dans le domaine d'existence de laquelle les distances réticulaires ne semblent pas varier. Celle-ci est de couleur brun clair.

L'indexation complète du diffractogramme n'exige qu'un paramètre c égal à la moitié de la valeur habituellement obtenue pour les phases de type "bronze hexagonal". Cette valeur correspond à la hauteur d'un feuillet d'octaèdres $\left[BO_4\right]_n$ à sommets en commun.

Paramètres, densité expérimentale et nombre de motifs par maille pour la composition $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$ sont

rassemblés au tableau VIII.

TABLEAU VIII

$Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$	
Symétrie	Hexagonale
Paramètres	a = 7,377 ± 0,003 Å c = 3,867 ± 0,003 Å
$d_{obs.}$	5,89 ± 0,05
$d_{calc.}$	5,86
Z	3

Aucune règle d'extinction ne semble exister entre les plans réticulaires présentant une intensité diffractée non nulle, ainsi que le montre l'indexation du spectre reporté en annexe (tableau VI).

Les densités calculées pour les diverses compositions envisagées varient de 5,82 à 5,86 pour trois motifs formulaires. Elles sont en bon accord avec la densité expérimentale. On est tenté d'y voir la preuve que les atomes en excès sont insérés, nous nous garderons toutefois de tirer une conclusion formelle à partir du seul spectre Debye-Scherrer.

II - 2 - 3 - 2 Détermination de la formule structurale

II - 2 - 3 - 2 - 1 Etude thermogravimétrique : détermination du degré d'oxydation moyen du chrome

La décomposition à 480°C conduisant exclusivement à la formation d'oxyde WO_3 et de composés du chrome 3+ : $NaCrW_2O_8$ et Cr_2WO_6, la thermogravimétrie paraissait le moyen de détermination le plus commode du taux d'oxygène correspondant à la réduction complète du chrome à l'état trivalent.

La phase de composition $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$ se décompose suivant la réaction :

$$Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145} \longrightarrow 0,20\,NaCrW_2O_8 + 0,095\,Cr_2WO_6 + 0,255\,WO_3 + 0,105\,O_2\uparrow$$

La perte de poids théorique qui correspond à la réduction de tous les ions chrome au degré 3+ est de 1,05 %. La perte expérimentale est de 1,09 %. Dans l'hypothèse où tous les atomes de tungstène sont au degré 6+, on peut en déduire que le degré d'oxydation moyen du chrome est très proche de 4+ dans la phase étudiée. La coloration brun clair et les conditions de préparation de cette phase ne permettaient guère de penser cependant que le chrome comportât un tel degré d'oxydation, mais laissaient plutôt supposer la présence simultanée de deux degrés d'oxydation différents : 3+ et 6+.

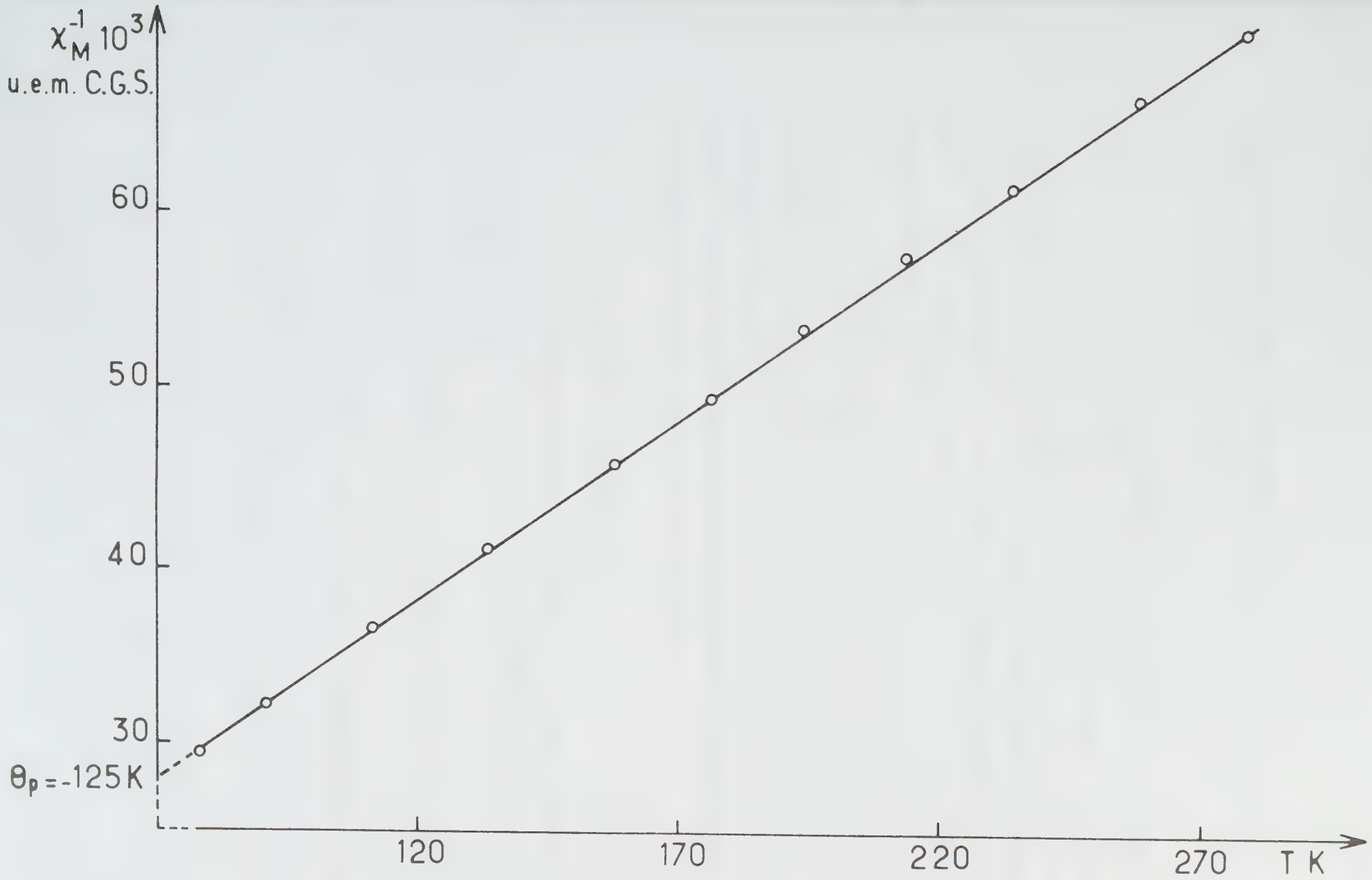
II - 2 - 3 - 2 - 2 Etude magnétique

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé de même formule, soit $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$. La figure 9 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité, déduction faite des termes diamagnétiques et du paramagnétisme du réseau. Elle suit une loi de Curie-Weiss.

Les hypothèses extrêmales dans l'hypothèse très probable où le tungstène est au degré d'oxydation 6+ et en supposant que le moment magnétique se réduit à la seule contribution du spin sont données au tableau IX.

TABLEAU IX

Hypothèses	Constantes de Curie théoriques (u. e. m. C. G. S. K^{-1})
$0,14\,Cr^{6+} + 0,25\,Cr^{3+}$	0,468
$0,39\,Cr^{4+}$	0,390



Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour $Na_{0,14}\ Cr_{0,20}\ (Cr_{0,25}\ W_{0,75})\ O_{3,145}$

Fig. 9

La constante de Curie expérimentale égale à 0, 472 semble en très bon accord avec la première hypothèse.

II - 2 - 3 - 2 - 3 Etude par spectrométrie infrarouge

L'étude comparative des spectres infrarouges des phases $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$ et $K_{0,30}(Cr_{0,10}W_{0,90})O_3$ possédant toutes les deux le réseau octaédrique caractéristique du bronze hexagonal et dans lequel sont distribués de manière statistique les ions Cr^{3+} et W^{6+}, laisse apparaître dans les deux cas une large bande s'étendant entre 480 et 920 cm^{-1}, elle correspond aux vibrations du réseau des octaèdres.

Dans ces conditions, la plupart des bandes caractéristiques d'un tétraèdre CrO_4^{2-} sont masquées. L'existence d'une bande supplémentaire pour $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$ située à 975 cm^{-1} et pouvant correspondre à la vibration d'une liaison Cr-O d'un tétraèdre CrO_4^{2-} apporte toutefois une confirmation à notre hypothèse selon laquelle une partie du chrome est au degré d'oxydation 6+.

II - 2 - 3 - 3 Etude structurale

La comparaison entre la formule de la phase étudiée et celle de la formule structurale limite usuelle $A_{0,33}WO_3$ amène à faire les constatations suivantes :

1 - les ions Cr^{3+} et W^{6+} se répartissent statistiquement dans les sites octaédriques.

2 - les ions Na^+ et O^{2-} en excès se localisent dans les tunnels à section hexagonale. Les ions Cr^{6+} se placent soit dans les tunnels à section hexagonale, soit dans les tunnels à section triangulaire.

II - 2 - 3 - 3 - 1 Remarque sur la localisation possible des ions Na^+, O^{2-} et Cr^{6+}

Pour les phases dans lesquelles la quantité de sodium présente est minimale ($\alpha = 0,20$) la somme des taux en sodium et en oxygène corres-

pondrait sensiblement à l'occupation de tous les sites disponibles au sein des tunnels à section hexagonale dans l'hypothèse où ces ions se situeraient statistiquement dans les positions (0, 0, 0) attribuées par A. MAGNELI aux ions rubidium dans Rb_xWO_3 (41) c'est à dire en coordinence 12.

Toutefois A. DESCHANVRES, L. LEPARMENTIER et B. RAVEAU (52) étudiant le composé $(BiO)TaW_2O_9$ concluent à l'existence de chaînes $(BiO)_n$ s'allongeant dans les tunnels avec les ions O^{2-} en position (0, 0, 0) et les ions Bi^{3+} en (0, 0, 1/2), c'est à dire à la même cote z que les ions de transition du réseau octaédrique, malgré l'apparition d'une distance Bi-O = 1,94 Å extrêmement courte. L'existence de chaînes $(NaO)_n$ de dimensions finies ou infinies permettrait d'expliquer l'existence de phases plus riches en sodium. Toutefois la distance Na-O = 1,93 Å particulièrement courte qui en résulterait nous amène à rejeter cette hypothèse.

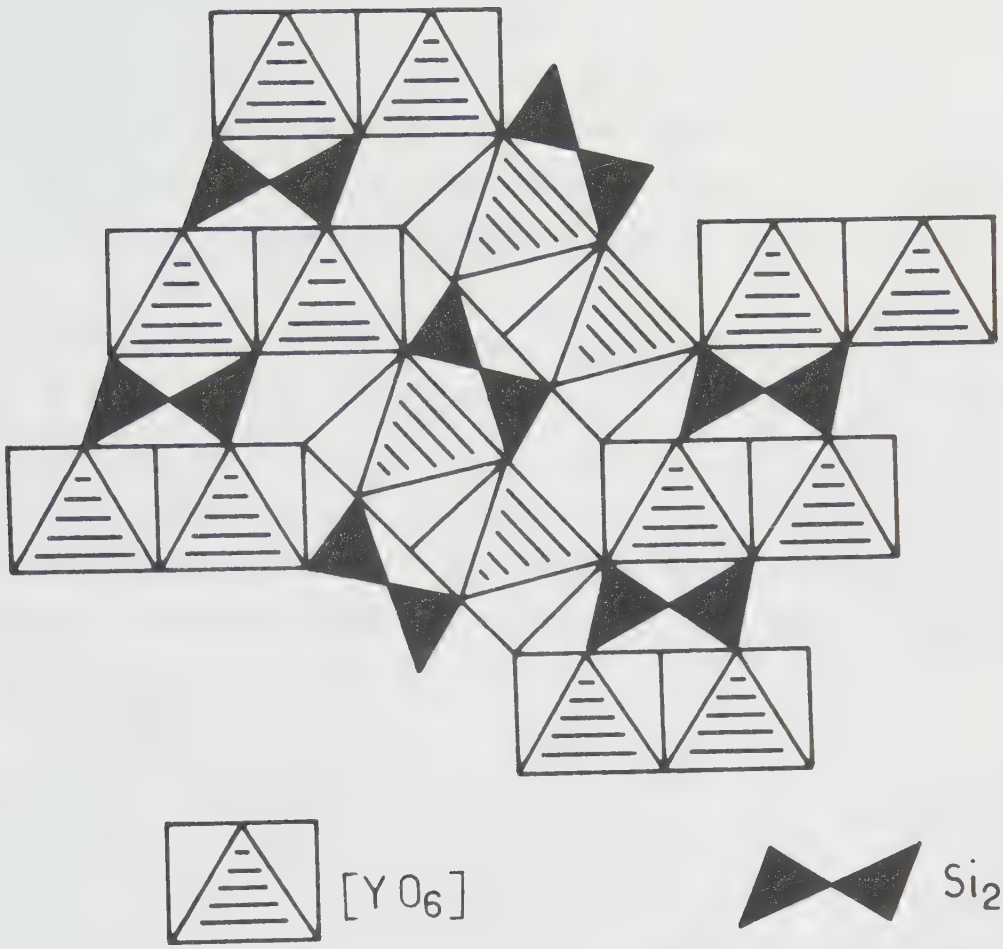
Les ions Cr^{6+} ne peuvent se placer ni dans les sites précédents ni dans les lacunes de symétrie triangulaire qui assurent la jonction entre trois tunnels à section hexagonale (fig. 8) et qui impliquent une coordinence égale à 9. Il faut donc envisager pour le chrome 6+ la formation de sites tétraédriques à partir d'ions O^{2-} introduits dans le tunnel à section hexagonale et d'ions oxygène du réseau octaédrique. Deux hypothèses schématisées aux figures 11 et 12 peuvent être alors envisagées :

1 - formation de groupements $Cr_2O_7^{2-}$ par insertion d'un ion O^{2-} en position (0, 0, 0)

2 - formation de groupements CrO_4^{2-} réguliers par insertion d'un ion O^{2-} en position (x, 0, 0) avec $x \backsimeq 0,30$.

II - 2 - 3 - 3 - 2 Hypothèse I : formation de groupements $Cr_2O_7^{2-}$

L'étude de la structure du composé $Y_2Si_2O_7$ par N. G. BATALIYEVA et Ya. A. PYATENKO (53) a montré que cette phase qui peut encore s'écrire



Structure de $Y_2Si_2O_7$

Fig. 10

$(Si_2O)Y_2O_6$ possédait la structure aeschynite de $CaTa_2O_6$. Les ions Y^{3+} se substituant aux ions Ta^{5+} dans le réseau octaédrique, l'insertion d'un ion O^{2-} à la place du calcium dans les tunnels entraîne la formation de deux sites tétraédriques occupés par le silicium (fig. 10). Par analogie nous avons donc envisagé pour notre phase l'existence d'un groupement $Cr_2O_7^{2-}$ dans les tunnels à section hexagonale.

L'insertion d'un ion oxygène en position (0, 0, 0) entraîne la formation de douze sites tétraédriques équivalents dont deux seulement représentés à la figure 11, opposés par le sommet, sont susceptibles d'être occupés par les ions Cr^{6+}, afin que l'angle $\widehat{Cr\text{-}O\text{-}Cr}$ soit voisin de 141°, valeur proche de celles habituellement signalées dans de tels groupements. Dans cette hypothèse il conviendrait d'imputer à la phase $Na_\alpha Cr_\beta (Cr_xW_{1-x})O_{3+\varepsilon}$ la formule :

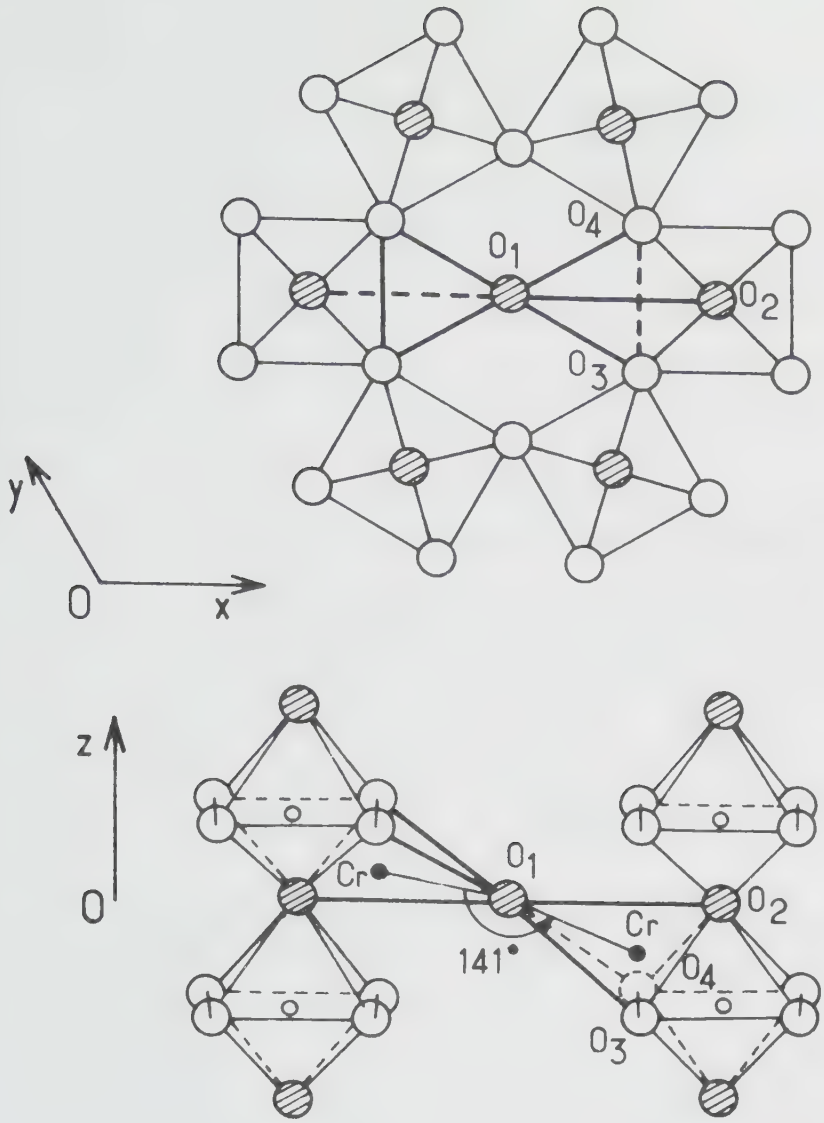
$$Na_\alpha (Cr_2O)_{\beta/2} O_{\varepsilon-\beta/2} (Cr_xW_{1-x})O_3$$

Toutefois si l'on admet une répartition statistique des ions O^{2-} et Na^+ dans les sites (0, 0, 0), les phases riches en sodium ne trouvent toujours pas d'explication si l'on rejette la possibilité d'existence d'une liaison Na-O très courte due à l'insertion des ions sodium en excès en position (0, 0, 1/2).

De plus le calcul des diverses distances Cr-O à l'intérieur du groupement $Cr_2O_7^{2-}$ reporté au tableau X indique l'existence d'une liaison Cr-O anormalement élevée et qui ne semble pas autoriser une telle configuration autour de l'ion Cr^{6+}.

II - 2 - 3 - 3 - 3 Hypothèse II : formation de groupements CrO_4^{2-}

La stabilisation du chrome au degré d'oxydation 6+ impose en fait un environnement tétraèdrique oxygéné quasi-régulier. Dans cette perspective l'oxygène inséré dans les tunnels ne devrait pas se trouver sur l'axe sénaire, mais en position (x, 0, 0) avec : $x \simeq 0,30$. Six positions sont alors



○ O en cote z = 1/2

◍ O en cote z = 0

∘ (W, Cr) en cote z = 1/2

• Cr^{6+}

Hypothèse de l'existence de groupements $Cr_2O_7^{2-}$

Fig. 11

TABLEAU X

$\widehat{Cr\text{-}O\text{-}Cr}$: 141°	$Cr\text{-}O_1$: 2,34 Å
	$Cr\text{-}O_2$: 1,67 Å
Cr-Cr : 3,62 Å	$Cr\text{-}O_3$: 1,73 Å
	$Cr\text{-}O_4$: 1,73 Å

Angle et distances dans l'hypothèse de l'existence d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ dans les tunnels à section hexagonale de la phase $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$.

TABLEAU XI

$\widehat{O_1CrO_2}$: 110°	$Cr\text{-}O_1$: 1,67 Å	$Na\text{-}O_1$: 2,13 Å
$\widehat{O_1CrO_3}$: 109°	$Cr\text{-}O_2$: 1,72 Å	$Na\text{-}O_3$: 2,55 Å
$\widehat{O_1CrO_4}$: 108°	$Cr\text{-}O_3$: 1,61 Å	$Na\text{-}O_4$: 2,55 Å
$\widehat{O_2CrO_3}$: 114°	$Cr\text{-}O_4$: 1,61 Å	Na-Cr : 2,46 Å
$\widehat{O_2CrO_4}$: 108°		
$\widehat{O_3CrO_4}$: 106°		

Angles et distances dans l'hypothèse de l'existence d'ions CrO_4^{2-} dans les tunnels à section hexagonale de la phase $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$.

possibles pour cet oxygène qui se répartissent statistiquement dans le réseau à raison d'un seul tétraèdre CrO_4^{2-} par cavité. Le taux d'oxygène inséré doit donc être au moins égal à celui des ions Cr^{6+}. Nous remarquerons que nous avons toujours observé dans tout le domaine d'existence de la phase étudiée, aux erreurs de détermination près, des taux identiques en ions Cr^{6+} et O^{2-} en excès ($\beta = \varepsilon$). Dans cette hypothèse la phase peut alors se formuler très simplement :

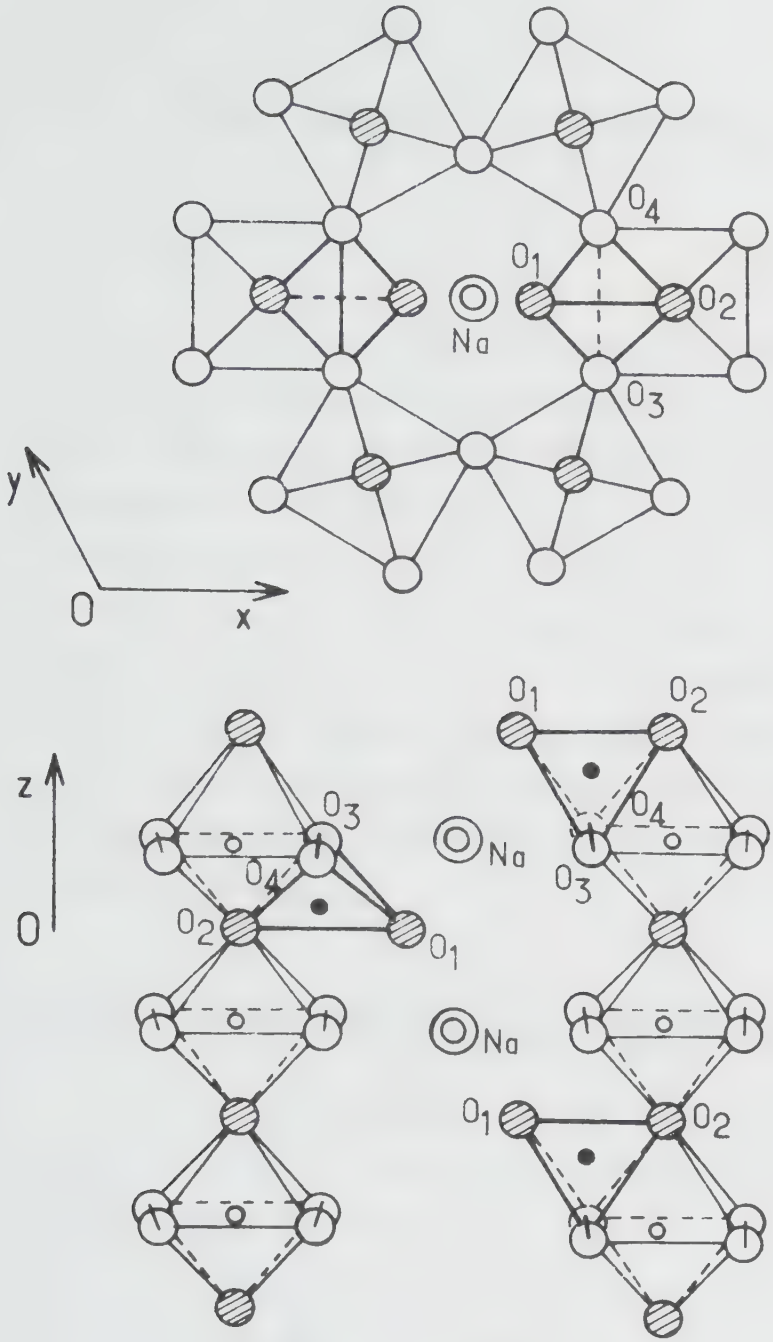
$$Na_{\alpha}\,(CrO)_{\beta}\,\left(Cr_{\frac{\alpha+4\beta}{3}}\,W_{1-\frac{\alpha+4\beta}{3}}\right)O_3.$$

La stabilité des ions oxygène insérés en position (x, 0, 0) suggère la présence d'ions Na^+ en (0, 0, 1/2) comme le montre la figure 12. La distance Na-O, bien que courte, est toutefois acceptable, et le dodécaèdre oxygéné qui entoure le sodium n'est pas sans rappeler l'environnement observé dans les réseaux pyrochlores $A_2B_2O_7$ autour du cation A en site 16(d) dans l'hypothèse ou l'ion Na^+ est entouré symétriquement par deux tétraèdres conformément à la figure 12.

Le tableau XI donne les diverses distances cation-oxygène dans le tétraèdre CrO_4^{2-} et dans le dodécaèdre oxygéné entourant le sodium.

Il paraît raisonnable ainsi d'admettre la possibilité d'existence de chaînes en zig-zag $(NaO)_n^{n-}$ de dimensions finies ou infinies se développant à l'intérieur des tunnels à section hexagonale en formant des tétraèdres CrO_4^{2-}. L'excès de sodium se placerait dans les cavités (0, 0, 0) non occupées par les ions O^{2-} servant à constituer les tétraèdres.

Cette hypothèse nous paraissant la plus vraisemblable, nous avons effectué un simple calcul de vérification à partir des intensités mesurées sur spectre de poudre. Le calcul effectué pour le groupe P6/mmm et des positions idéalisées conduit à un facteur de reliabilité de 15 %, attestant que la distribution suggérée pour les groupements CrO_4^{2-} et les ions Na^+ dans les tunnels à section hexagonale est effectivement possible. Il nous est difficile toutefois de conclure en toute rigueur en l'absence de monocristal.



○ O en cote z = 1/2

◍ O en cote z = 0

◎ Na en cote z = 1/2

∘ (W, Cr) en cote z = 1/2

• Cr^{6+}

Hypothèse de l'existence de groupements $Cr\,O_4^{2-}$ et disposition des ions Na^+

Fig. 12

II - 3 PHASES DERIVANT DE LA STRUCTURE AESCHYNITE

La substitution des ions W^{6+} par des ions vanadium ou chrome trivalents, compensée par l'insertion d'ions terre rare Ln^{3+}, conduit à des composés de formule $LnBWO_6$ de type aeschynite, c'est à dire correspondant à la variété orthorhombique de $CaTa_2O_6$. Dans une telle structure le réseau d'octaèdres oxygénés peut être décrit à partir de celui de WO_3 idéalisé par un réarrangement dans le plan xOz, suivi d'une déformation conformément à la figure 13. Au cours du réarrangement le nombre de sites de grande taille susceptibles d'être occupés par les ions terre rare est diminué de moitié par rapport à celui du réseau WO_3 de sorte que pour une occupation totale des sites interstitiels la formule devient effectivement $LnBWO_6$.

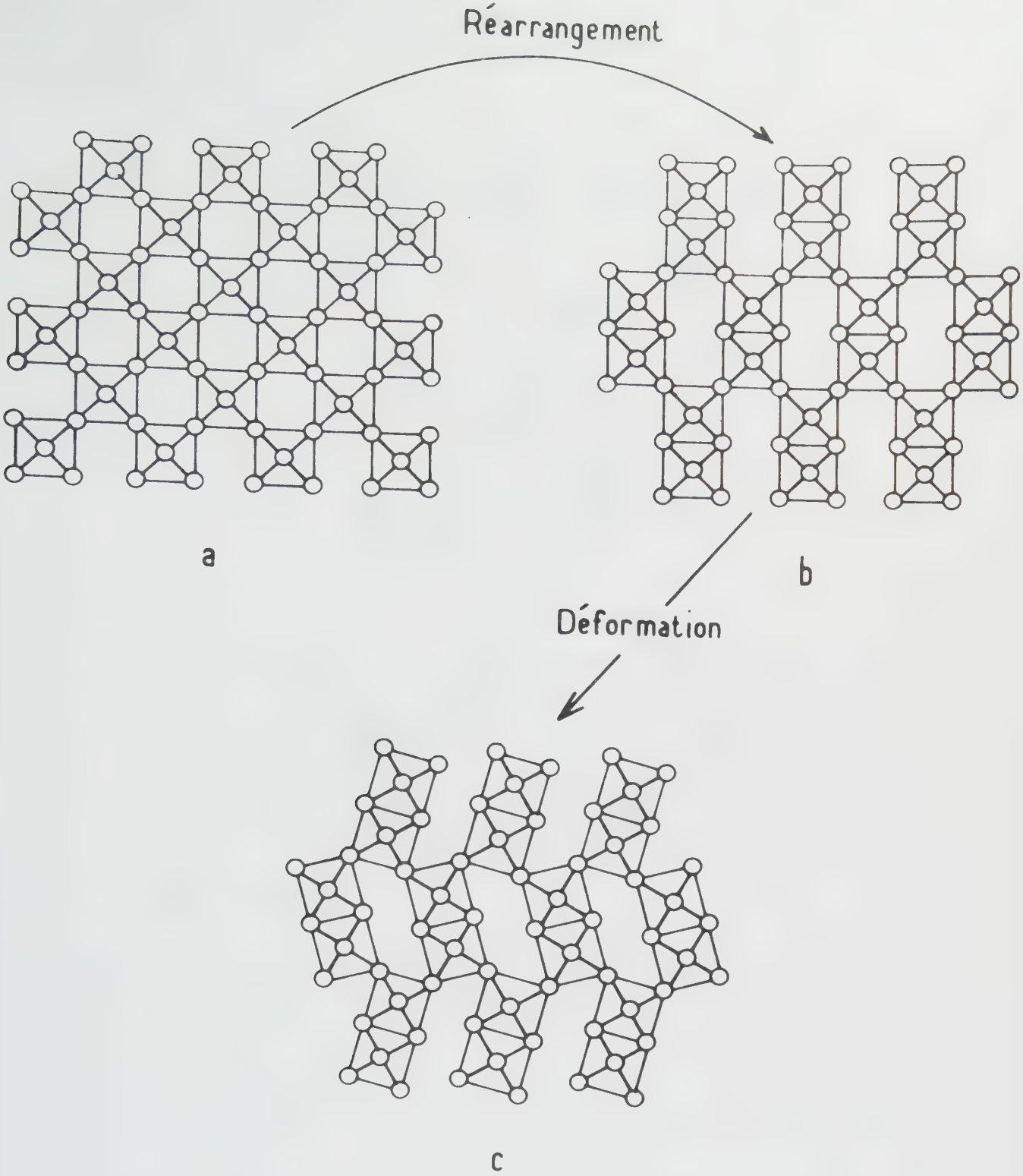
II - 3 - 1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE AESCHYNITE

La variété aeschynite de $CaTa_2O_6$ est de symétrie orthorhombique. Les règles d'extinction relevées sur les spectres X obtenus à partir d'un monocristal sont :

$$(o\ k\ l) : k + l = 2n + 1$$
$$(h\ k\ o) : h = 2n + 1$$

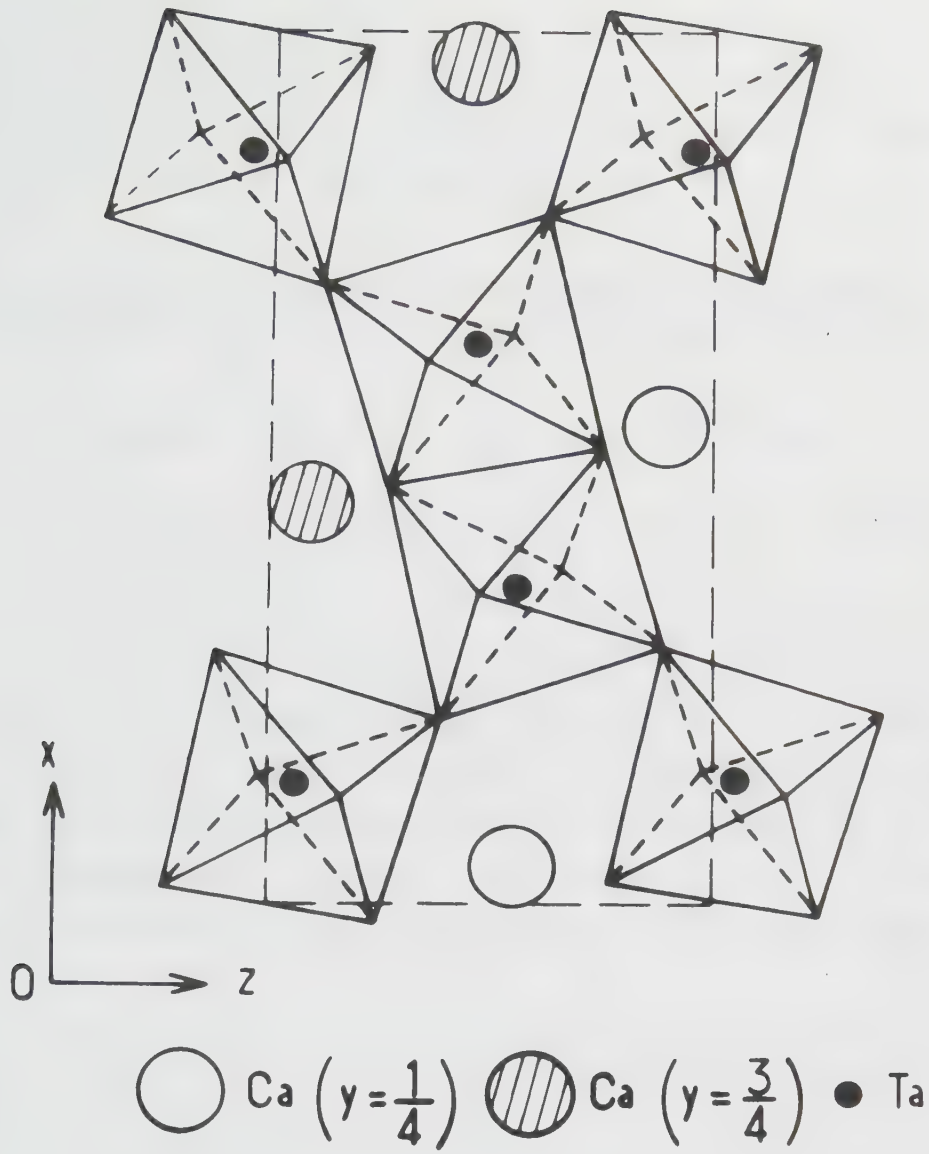
Elles sont compatibles avec les groupes spatiaux Pnma D_{2h}^{16} et $Pn2_1a$ C_{2v}^{9}. L. JAHNBERG (54) a déterminé la structure avec le groupe spatial Pnma, elle est représentée à la figure 14.

Le réseau est constitué dans le plan xOz d'octaèdres groupés par deux grâce à une arête commune, les motifs sont eux-mêmes liés par des sommets formant ainsi un réseau de formule $[Ta_2O_6]$ et délimitant des tunnels qui se développent indéfiniment dans la direction Oy et au sein desquels viennent se placer les ions Ca^{2+}. Chaque ion Ca^{2+} est entouré de



Relation structurale entre les réseaux octaédriques idéalisés de WO_3 (a) et de $CaTa_2O_6$ (c)

Fig. 13



Projection de la structure de $CaTa_2O_6$ sur le plan x O z

Fig. 14

huit oxygènes, dont six forment un prisme à base triangulaire, les deux autres étant situés à l'extérieur du prisme ; un 9^{e} oxygène se trouve à une distance beaucoup plus grande (fig. 15).

II - 3 - 2 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES $LnBWO_6$

Les phases $LnBWO_6$ suivantes ont été préparées :

B = V Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

B = Cr Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er.

Les paramètres sont donnés aux tableaux XII et XIII. Le dépouillement des diffractogrammes figure en annexe (tableaux VII à XXVII). Les spectres X montrent une grande analogie avec celui de la phase $LaNbTiO_6$ dont l'étude sur monocristal effectuée par D. FAUQUIER et M. GASPERIN (55) a montré l'isotypie avec la variété orthorhombique de $CaTa_2O_6$; les ions Nb^{5+} et Ti^{4+} se répartissaient statistiquement dans les sites octaédriques.

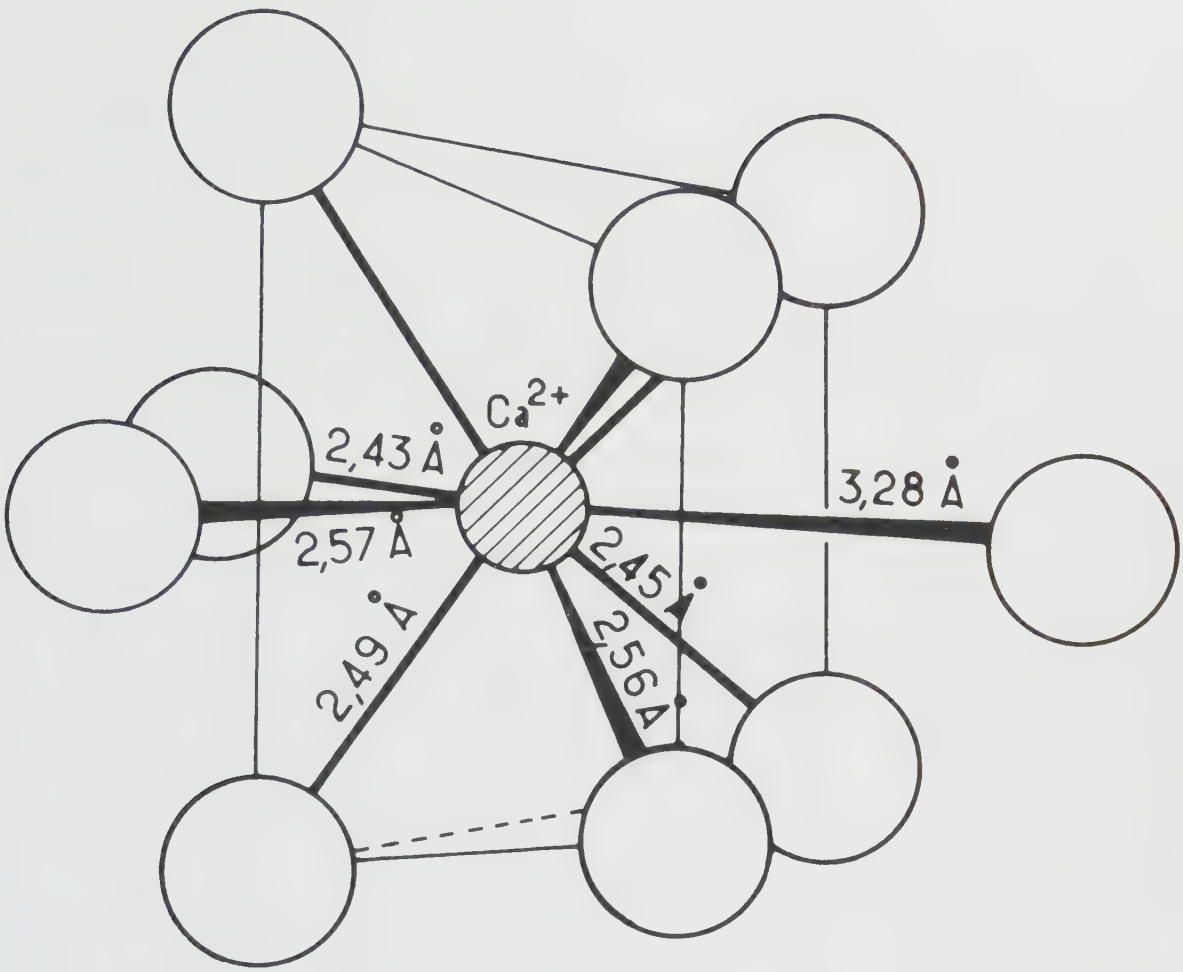
La mauvaise qualité des cristaux de $SmCrWO_6$ préparés par fusion ne permettait pas d'entreprendre une étude sur monocristal. Les diagrammes enregistrés à l'aide d'une chambre de Guinier-Hägg ne comportent aucune raie qui ne soit indexable dans une maille voisine de celle de $CaTa_2O_6$. L'indexation de toutes les raies observées laisse apparaître des règles d'extinction, qui sont celles des groupes Pnma et $Pn2_1a$:

(0 k l) : k + l = 2n + 1

(h k 0) : h = 2n + 1

Dans ces conditions deux types de répartitions peuvent être envisagés pour les ions B^{3+} et W^{6+}:

- une répartition statistique dans le réseau octaédrique de $CaTa_2O_6$: les deux groupes spatiaux sont alors possibles. En fait la structure de $CaTa_2O_6$, aussi bien que celle de $LaNbTiO_6$, ont été déterminées



Environnement de l'ion Ca^{2+} dans $Ca\,Ta_2O_6$

Fig. 15

TABLEAU XII

	a ± 0,008 Å	b ± 0,005 Å	c ± 0,005 Å	$d_{calc.}$ (± 0,02)	$d_{obs.}$ (± 0,05)
$YVWO_6$	10,995	7,330	5,169	6,69	6,67
$PrVWO_6$	10,994	7,456	5,347	7,15	7,04
$NdVWO_6$	10,990	7,445	5,327	7,24	7,23
$SmVWO_6$	10,990	7,404	5,276	7,45	7,34
$EuVWO_6$	11,010	7,390	5,255	7,50	7,38
$GdVWO_6$	10,990	7,374	5,233	7,65	7,54
$TbVWO_6$	10,992	7,356	5,210	7,72	7,66
$DyVWO_6$	11,000	7,345	5,194	7,81	7,76
$HoVWO_6$	10,990	7,326	5,169	7,91	7,87
$ErVWO_6$	10,995	7,324	5,153	7,97	7,90
$TmVWO_6$	10,985	7,293	5,131	8,08	-
$YbVWO_6$	10,988	7,287	5,120	8,17	7,94
$LuVWO_6$	10,985	7,276	5,105	8,24	-

TABLEAU XIII

	a ± 0,008 Å	b ± 0,005 Å	c ± 0,005 Å	d_{calc} (± 0,02)	d_{obs} (± 0,05)
$YCrWO_6$	10,872	7,309	5,168	6,81	6,70
$SmCrWO_6$	10,877	7,386	5,275	7,56	7,48
$EuCrWO_6$	10,878	7,372	5,251	7,63	7,53
$GdCrWO_6$	10,877	7,359	5,232	7,76	7,64
$TbCrWO_6$	10,872	7,338	5,205	7,85	7,81
$DyCrWO_6$	10,870	7,325	5,187	7,95	7,83
$HoCrWO_6$	10,872	7,309	5,168	8,04	7,96
$ErCrWO_6$	10,870	7,294	5,149	8,12	8,14

dans le groupe holoèdre Pnma.

- une répartition ordonnée des ions B^{3+} et W^{6+} : le seul groupe spatial $Pn2_1a$ est alors possible. Dans cette hypothèse chaque octaèdre $[WO_6]$ est lié uniquement à des octaèdres $[BO_6]$ et inversement.

II - 3 - 2 - 1 Détermination structurale

L'étude structurale a été effectuée pour les deux phases $SmVWO_6$ et $YbVWO_6$ à partir des intensités des 27 premières raies du spectre de poudre correspondant à 41 plans diffractants différents.Les atomes de terre rare sont supposés occuper les positions des ions Ca^{2+} dans $CaTa_2O_6$, ceux de vanadium et de tungstène les positions du tantale.

Les valeurs des facteurs de structure, ainsi que les intensités mesurées et calculées sont portées au tableau XIV dans le cas de $YbVWO_6$, pour chacune des deux hypothèses envisagées pour la distribution du vanadium et du tungstène. Elles montrent clairement, comme d'ailleurs les valeurs des facteurs de reliabilité obtenues pour $SmVWO_6$ et $YbVWO_6$ mentionnées au tableau XV, que les ions V^{3+} et W^{6+} se répartissent de manière ordonnée dans les sites octaédriques de la structure aeschynite.

TABLEAU XV

	Répartition statistique	Répartition ordonnée
$SmVWO_6$	R = 0,21	R = 0,12
$YbVWO_6$	R = 0,18	R = 0,09

II - 3 - 2 - 2 Description de la structure $LnBWO_6$

Bien que les calculs cristallographiques n'aient pas été effectués pour les phases homologues $LnCrWO_6$, la très grande analogie entre les spectres de diffraction X de ces phases et ceux de $LnVWO_6$ nous autorise à émettre l'hypothèse d'un ordre à grande distance identique à celui observé

TABLEAU XIV

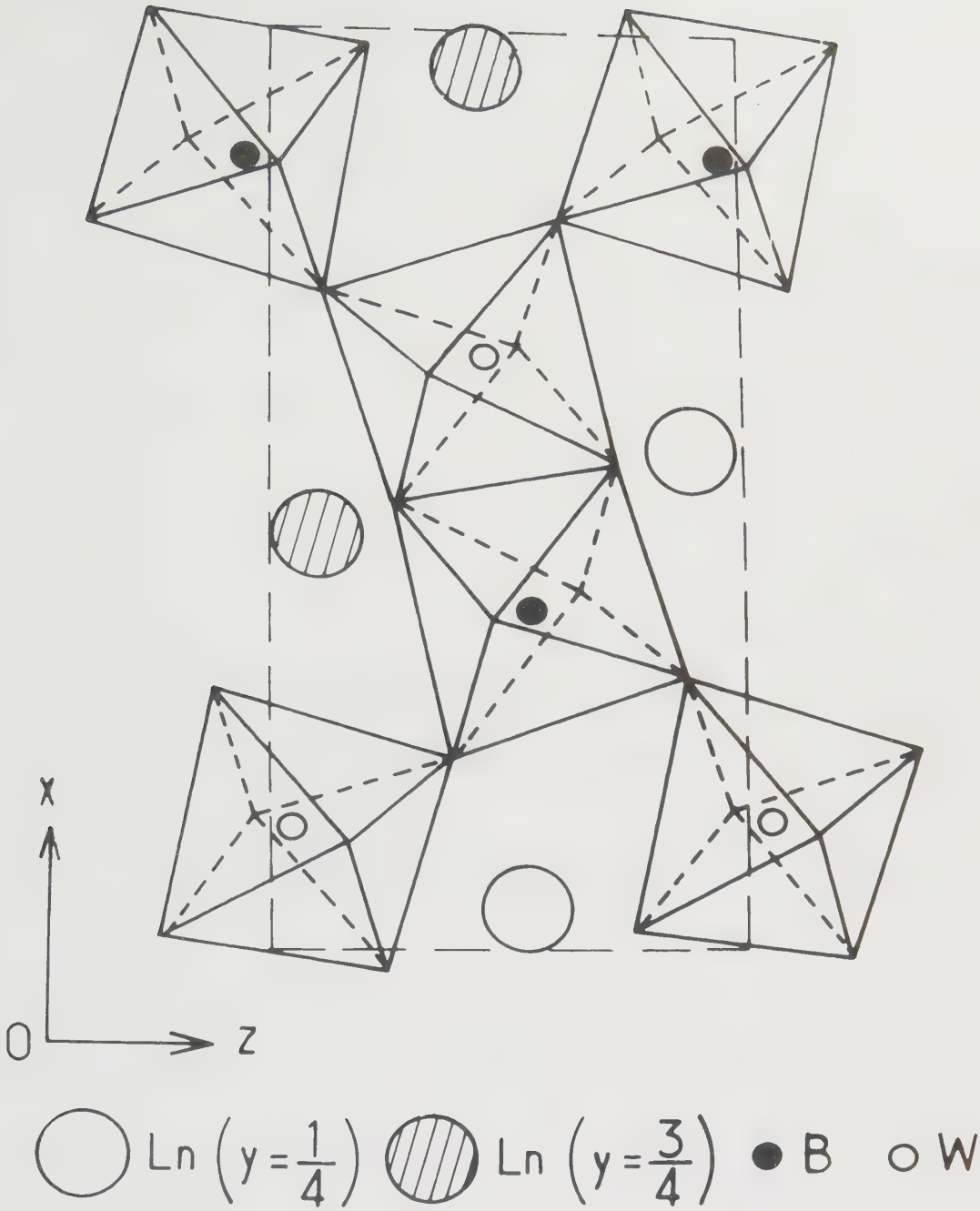
h k l	F_o	$\lvert F_c \rvert$ ordre	$\lvert F_c \rvert$ désordre	I_o	I_c ordre	I_c désordre
2 0 0	180	211	211	11	15	15
2 1 0	426	429	236	40	40	12
0 1 1	209	166	143	8	5	4
1 1 1	455	435	203	36	33	7
2 0 1	177	126	126	5	3	3
0 2 0	193	168	167	5	4	4
2 1 1	175	141	138	4	3	2
2 2 0	434	506	506	19	26	25
3 0 1	845	852	852	68	69	69
1 2 1	1068	1075	1074	100	100	100
3 1 1	443	494	443	18	22	18
4 0 0	176	197	197			
2 2 1	324	227	227	7	4	4
4 1 0	349	367	342	32	35	34
0 0 2	585	615	615			
1 0 2	288	185	185	5	2	2
4 0 1	263	244	244	4	3	3
1 1 2	250	266	230	3	3	2
3 2 1	153	138	135	2	2	1
4 1 1	116	104	29			
2 3 0	390	415	265	20	22	9
2 1 2	494	526	337			
0 3 1	258	246	233	20	18	17
4 2 0	588	559	559			
1 3 1	315	345	1	4	5	0
3 0 2	336	337	337	5	5	5
0 2 2	42	42	37			
1 2 2	183	94	93	1	<1	<1
5 0 1	333	314	314	10	9	7
3 1 2	369	348	297			
4 2 1	54	51	51			
2 2 2	656	677	677	34	36	29
5 1 1	698	721	587			
3 3 1	449	465	420	10	11	9
4 0 2	308	319	319			
6 0 0	260	248	248	36	33	30
0 4 0	804	767	766			
4 3 0	431	411	392			
3 2 2	26	25	24			
4 1 2	503	479	453			
6 1 0	445	520	454	6	8	6

Facteurs de structures mesurés et calculés, intensités correspondantes pour $YbVWO_6$

précédemment pour V^{3+} et W^{6+}, entre ions Cr^{3+} et W^{6+}.

L'établissement de cet ordre doit être attribué à la différence de charge importante entre ions B^{3+} et W^{6+}. Les atomes de tungstène, en se répartissant dans le réseau oxygéné du réseau aeschynite de manière à ce que chaque octaèdre $[WO_6]$ soit uniquement lié à des octaèdres $[BO_6]$ (fig. 16), minimisent l'énergie de répulsion électrostatique existant entre ions fortement chargés et confèrent ainsi à la structure une énergie de réseau supérieure à celle que donnerait une distribution statistique. L'existence d'un ordre entre cations B^{3+} et W^{6+} entraîne également un phénomène de polarisation énergétiquement bénéfique.

Les ions terre rare en se substituant aux ions Ca^{2+} de la phase $CaTa_2O_6$ au sein des tunnels de section parallélépipédique comportent le même environnement oxygéné (fig. 15).



Projection de la structure de $LnBWO_6$ sur le plan x O z

Fig. 16

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DES PHASES DERIVEES DE LA STRUCTURE WOLFRAMITE

III - 1 CLASSIFICATION DES PHASES ABW_2O_8 PREPAREES

Ainsi que le montrent les divers types de diffractogrammes rencontrés lors de cette étude et représentés aux figures 17 et 18, la quasi-totalité des phases ABW_2O_8 préparées cristallisent dans une structure de type wolframite ; la seule exception concerne les variétés γ de haute température des phases $LiLnW_2O_8$, où Ln représente une terre rare, qui sont de structure scheelite.

Cependant l'indexation de l'ensemble des raies du spectre de poudre nécessite le doublement de certains paramètres par rapport à ceux de la maille de la wolframite, permettant de classer les phases ABW_2O_8 préparées en deux types :

a) le premier, le type I, correspond au doublement du seul paramètre a. Il comporte deux groupes de composés caractérisés par leur diffractogramme :

- le premier groupe comprend les phases $LiGaW_2O_8$, les variétés α de basse température de $LiLnW_2O_8$, ainsi que les phases $NaBW_2O_8$ (B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In)

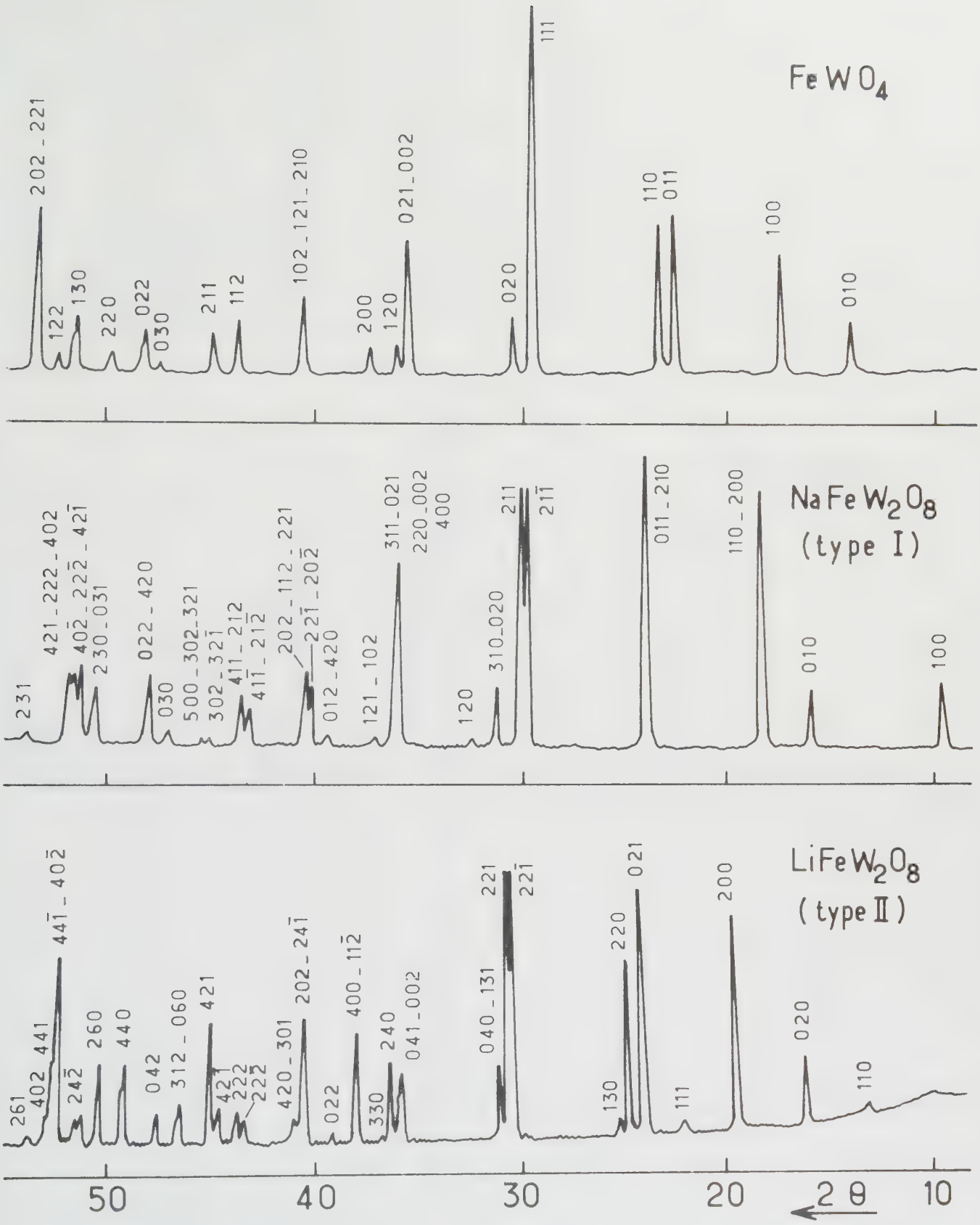
- le second groupe comprend uniquement la variété β des phases $LiLnW_2O_8$ (tableau XVI).

b) le second, le type II, est caractérisé par le doublement simultané des paramètres a et b (tableau XVII). Il se compose uniquement des phases $LiScW_2O_8$, $LiVW_2O_8$, $LiCrW_2O_8$, $LiFeW_2O_8$ et $LiInW_2O_8$.

Les indexations des spectres X des diverses phases obtenues sont consignées en annexe (tableaux XXVIII à LVI).

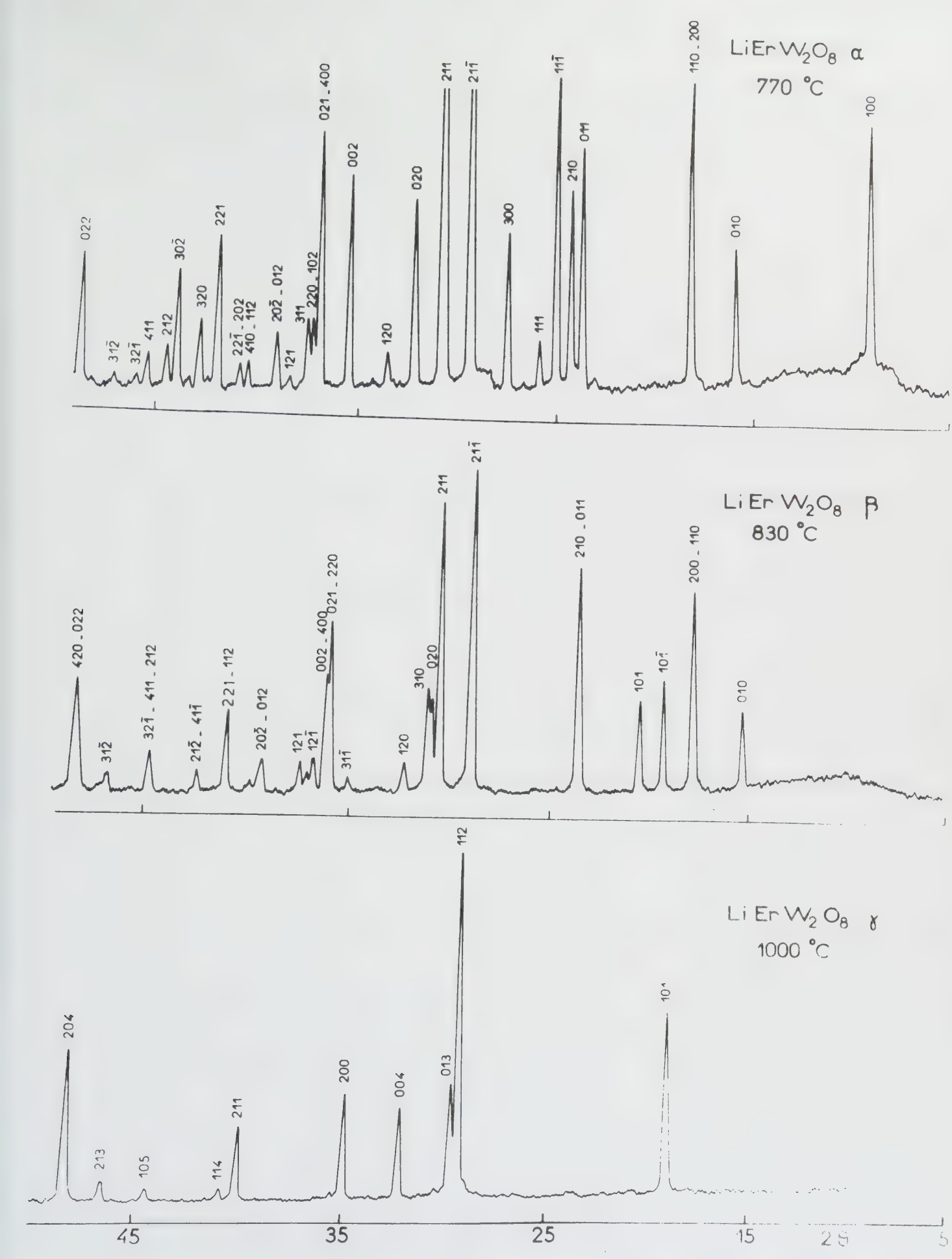
III - 1 - 1 PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Les déterminations structurales des diverses phases étudiées ont



Comparaison entre les diffractogrammes de $FeWO_4$, $NaFeW_2O_8$ et $LiFeW_2O_8$

Fig. 17



Diffractogrammes des trois variétés allotropiques des phases $LiLnW_2O_8$

Fig. 18

TABLEAU XVI

Paramètres des phases ABW_2O_8 de type I ($\pm$ 0,005 Å).

		variété α					variété β					variété γ		
A	B	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z	a (Å)	c (Å)	Z
$FeWO_4$		4,730	5,703	4,952	90°00	2								
	Ga	9,293	5,653	4,891	90°22	2								
	Y	9,768	5,605	5,096	93°54	2	10,004	5,795	5,002	94°24	2	5,157	11,180	2
	Tb	9,788	5,611	5,116	94°00	2	10,084	5,796	5,027	94°80	2	5,189	11,223	2
	Dy	9,802	5,597	5,102	93°66	2	10,042	5,793	5,016	94°56	2	5,172	11,185	2
Li	Ho	9,772	5,576	5,090	93°46	2	10,013	5,792	5,006	94°31	2	5,158	11,150	2
	Er	9,751	5,558	5,068	93°10	2	9,969	5,791	4,997	94°10	2	5,146	11,118	2
	Tm	9,730	5,535	5,045	92°85	2	9,936	5,790	5,001	93°75	2	5,134	11,094	2
	Yb						9,892	5,789	4,992	93°44	2			
	Lu						9,852	5,789	4,986	93°16	2			
	Sc	10,062	5,746	5,018	91°31	2								
	V	9,880	5,698	4,987	90°25	2								
	Cr	9,827	5,707	4,919	90°00	2								
Na	Fe	9,913	5,730	4,949	90°56	2								
	Ga	9,853	5,702	4,944	90°65	2								
	In	10,084	5,803	5,037	91°21	2								

TABLEAU XVII

Paramètres des phases ABW_2O_8 de type II.
($\pm$ 0,005 Å)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β °	Z
$FeWO_4$	4,730	5,703	4,952	90°00	2
$LiScW_2O_8$	9,534	11,534	4,935	91°11	4
$LiVW_2O_8$	9,289	11,396	4,907	90°15	4
$LiCrW_2O_8$	9,232	11,350	4,894	90°46	4
$LiFeW_2O_8$	9,288	11,414	4,901	90°66	4
$LiInW_2O_8$	9,586	11,590	4,959	91°13	4

nécessité la préparation de monocristaux.

Les phases ABW_2O_8 préparées suivant la méthode décrite au chapitre I sont dissoutes dans un flux de ditungstate $A_2W_2O_7$ dont la composition correspond à 5 moles de ditungstate pour 1 mole de tungstate ABW_2O_8. La solution est refroidie de 900 à 700°C à la vitesse de 5°/heure. Les cristaux de ABW_2O_8 formés sont dégagés du flux par dissolution de celui-ci dans l'eau bouillante. L'aspect des cristaux préparés et ainsi isolés dépend de la nature des ions A^+ et B^{3+}. Ainsi que le montre la photographie ci-contre les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles pour la phase $NaInW_2O_8$, de plaquettes incolores pour $LiYW_2O_8$ β (fig. 19).

L'utilisation du ditungstate $A_2W_2O_7$ de préférence au tungstate A_2WO_4 employé comme fondant par P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA (30) permet d'abaisser notablement le point de fusion du mélange et de restreindre le domaine de refroidissement lent à 200°.

III - 1 - 2 DETERMINATION DES GROUPES D'ESPACE

III - 1 - 2 - 1 Composés de type I (premier groupe)

L'examen des diagrammes de Weissenberg des plans (h k 0), (h k 1), (h k 2) et (h k 3) obtenus à partir d'un monocristal de $NaInW_2O_8$ confirme la symétrie monoclinique et les paramètres cristallins de cette phase, et ne laisse apparaître qu'une seule règle d'extinction : (h 0 l) : l = 2n + 1. Les groupes d'espace possibles sont Pc, C_s^2 et P2/c, C_{2h}^4. Cette condition, quelle que soit le groupe, implique l'existence d'un plan de glissement simple suivant Oz parallèle à xOz.

Une telle symétrie caractérise tous les composés appartenant au premier groupe du type I.

Cristaux de $NaInW_2O_8$

Cristaux de $LiYW_2O_8$ β

Fig. 19

III- 1 - 2 - 2 Composés de type I (second groupe)

L'examen des diagrammes de Weissenberg obtenus à partir d'un monocristal de $LiYW_2O_8$ β de symétrie monoclinique orienté suivant Oy ne permet de relever qu'une seule règle d'extinction pour les plans (h 0 l) : h + l = 2n + 1. L'existence sur le spectre de poudre de raies (0 k 0) avec k = 2n + 1 implique pour la phase $LiYW_2O_8$ β le groupe P2/n, C_{2h}^4. Cette condition supplémentaire exclut le groupe $P2_1/n$.

V.I. SPITSYN et V.K. TROUNOV (56) ont proposé le groupe spatial P2/m à partir du spectre de poudre, résultat en désaccord avec notre étude sur monocristal.

Bien que le groupe spatial P2/n puisse être ramené au groupe spatial P2/c par un choix convenable des directions Ox et Oz, nous préférons conserver ce groupe afin de définir une maille ayant des paramètres immédiatement comparables à ceux de la wolframite $FeWO_4$.

III - 1 - 2 - 3 Composés de type II

Un travail antérieur de Y.A. VELIKODNIY, V.K. TROUNOV et L.M. KOVBA (57) donnant les paramètres de $LiInW_2O_8$ nous a permis d'indexer les phases isotypes que nous avons préparées. Cependant l'indexation du spectre de poudre laisse apparaître comme règles d'extinction pour les plans (h k l) : h + k = 2n + 1 et pour les plans (h 0 l) : l = 2n + 1 (h = 2n + 1). Ces règles sont compatibles avec les groupes spatiaux Cc, C_s^4 et C2/c, C_{2h}^6 et non avec les groupes C2, Cm et C2/m annoncés par les auteurs précédents, ainsi que le confirme d'ailleurs l'étude ultérieure sur monocristal de P.V. KLEVTSOV et R.F. KLEVTSOVA (28).

III - 2 DISTRIBUTION DES IONS A^+ ET B^{3+} DANS LES STRUCTURES WOLFRAMITES ORDONNEES

La comparaison entre les paramètres de $FeWO_4$ et ceux des phases ABW_2O_8, l'existence dans un réseau oxygéné de type $PbO_2\alpha$ des éléments de symétrie qu'impliquent les groupes spatiaux déterminés pour chaque type de composés ABW_2O_8 mènent aux conclusions suivantes :

1°) l'arrangement des octaèdres $\left[WO_6\right]$ en chaînes $\left[WO_4\right]_n$ se développant en zig-zag dans la direction Oz, caractéristiques de la structure wolframite, n'est pas modifié.

2°) les ions A^+ et B^{3+} occupent uniquement les sites Fe^{2+}, ce qui justifie à postériori notre schéma de substitution couplée :

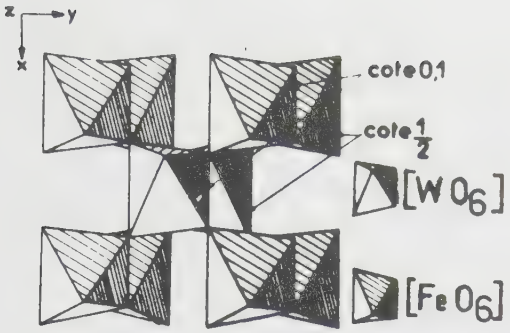
$$2Fe^{2+} = A^+ + B^{3+}$$

3°) l'ordre qui implique le doublement du seul paramètre a dans les composés ABW_2O_8 de type I et le doublement simultané des paramètres a et b dans les composés de type II par rapport aux paramètres correspondants de la wolframite, est un ordre 1-1 entre les ions A^+ et B^{3+}. Cet ordre s'établit dans la direction Ox pour les composés appartenant au type I, il s'établit simultanément dans les directions Ox et Oy pour les composés de type II.

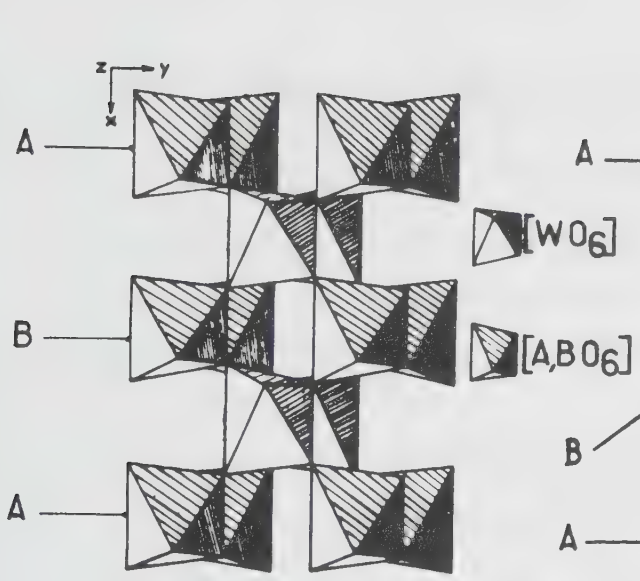
La figure 20 montre comment s'effectue le passage de la structure de $FeWO_4$ aux deux structures de substitution.

L'existence d'un ordre 1-1 entre les ions A^+ et B^{3+} dans la direction Oz n'implique pas pour les composés ABW_2O_8 de doublement du paramètre c par rapport à celui de la wolframite. Pour chacun des deux types structuraux que nous avons définis deux hypothèses peuvent être envisagées :

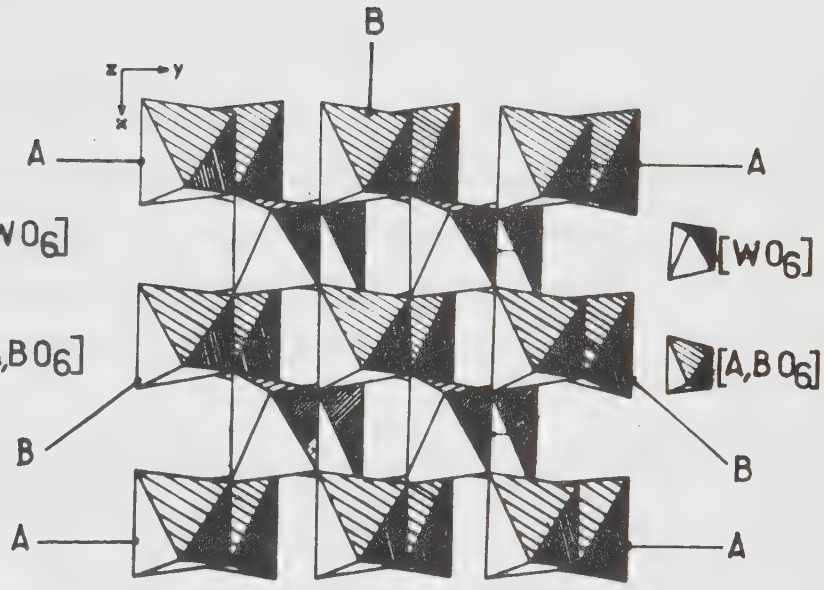
1°) existence de chaînes homogènes $\left[AO_4\right]_n$ et $\left[BO_4\right]_n$ dans la



Fe WO_4



A B $W_2 O_8$ de type I



A B $W_2 O_8$ de type II

Nature de l'ordre dans les wolframites A B $W_2 O_8$

Fig. 20

direction Oz.

2°) existence d'un ordre 1-1 entre les ions A^+ et B^{3+} parallèlement à Oz d'où constitution de chaînes à cations alternés $\left[(A, B)O_4\right]_n$ dans cette même direction.

Dans les deux cas ces chaînes s'ordonnent entre elles dans les deux autres directions d'une manière ou d'une autre selon le type structural auquel le composé intéressé appartient.

L'étude qui va suivre a pour but de lever cette indétermination.

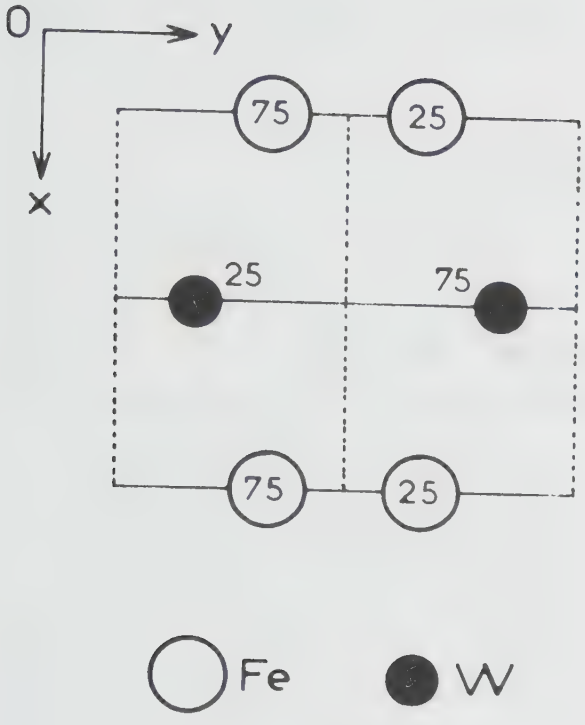
III - 2 - 1 COMPOSES DE TYPE I

Dans ce type de composés les ions A^+ et B^{3+} s'ordonnent dans la direction Ox. On pouvait s'attendre à ce que l'existence de deux variétés α et β pour certains d'entre eux corresponde aux deux sortes de distribution possibles pour A^+ et B^{3+} dans la direction Oz.

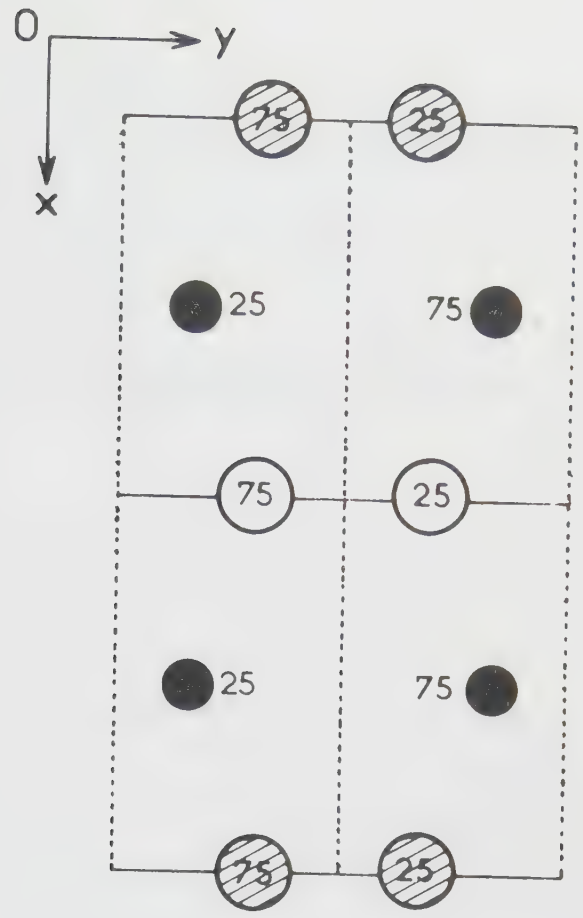
III - 2 - 1 - 1 Distribution des cations A^+ et B^{3+} dans les phases de type I appartenant au premier groupe

Les seuls groupes spatiaux possibles pour ces composés sont Pc ou P2/c. Aussi quel que soit le groupe spatial retenu en résulte-t-il un plan de glissement suivant Oz parallèle à xOz. Celui-ci, ainsi que le montre la figure 21 dans le cas de $NaInW_2O_8$, implique l'existence de chaînes homogènes $\left[NaO_4\right]_n$ et $\left[InO_4\right]_n$ dans la direction Oz, ces chaînes s'ordonnant entre elles dans la direction Ox.

Cette distribution des ions A^+ et B^{3+} se rencontre pour $LiGaW_2O_8$ la variété α de basse température des composés $LiLnW_2O_8$ (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) et pour les phases $NaBW_2O_8$ (B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In). Par souci d'homogénéité nous appellerons α les phases comportant une telle distribution dans la direction Oz.



$Fe\,WO_4$



$NaIn\,W_2O_8$

Projections des cations sur xOy pour $Fe\,WO_4$ et $NaIn\,W_2O_8$ (type I : premier groupe)

Fig. 21

La figure 22 montre la filiation existant entre ce type de structure et celle de $FeWO_4$. On remarquera que la distribution de type Iα entraîne la formation de plans cationiques homogènes perpendiculaires à l'axe Ox.

III - 2 - 1 - 1 - 1 Etude radiocristallographique de la phase $NaInW_2O_8$

Un calcul de vérification structurale a été effectué pour la phase $NaInW_2O_8$ qui appartient au type Iα.

La forme même des cristaux de $NaInW_2O_8$ dont nous disposions entraînait une absorption très différente selon l'angle d'incidence du rayonnement X. Nous avons donc utilisé les intensités mesurées sur spectre de poudre, les atomes d'oxygène étant supposés occuper des positions identiques à celles du réseau de $FeWO_4$. Nous avons obtenu, ainsi un facteur de reliabilité de 0,135 pour les valeurs des facteurs de structure observés et calculés rassemblés au tableau XVIII vérifiant par là même l'hypothèse d'une telle distribution, puisque ce facteur n'est que de 0,35 dans le cas d'une distribution alternée le long de l'axe Oz.

III - 2 - 1 - 1 - 2 Structures cristallines de $NaInW_2O_8$ et $LiGaW_2O_8$

Au cours de ce travail nous avons eu connaissance des déterminations structurales effectuées par P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA sur $NaInW_2O_8$ (30). Ces auteurs ont précisé la structure de $NaInW_2O_8$ grâce à une étude sur monocristal. Cette structure est analogue à celle que nous proposons nous-même. Les positions atomiques obtenues par ces auteurs et les distances métal-oxygène au sein de chaque octaèdre figurent aux tableaux XIX et XX.

La projection du réseau de $NaInW_2O_8$ sur le plan xOz est représentée à la figure 23.

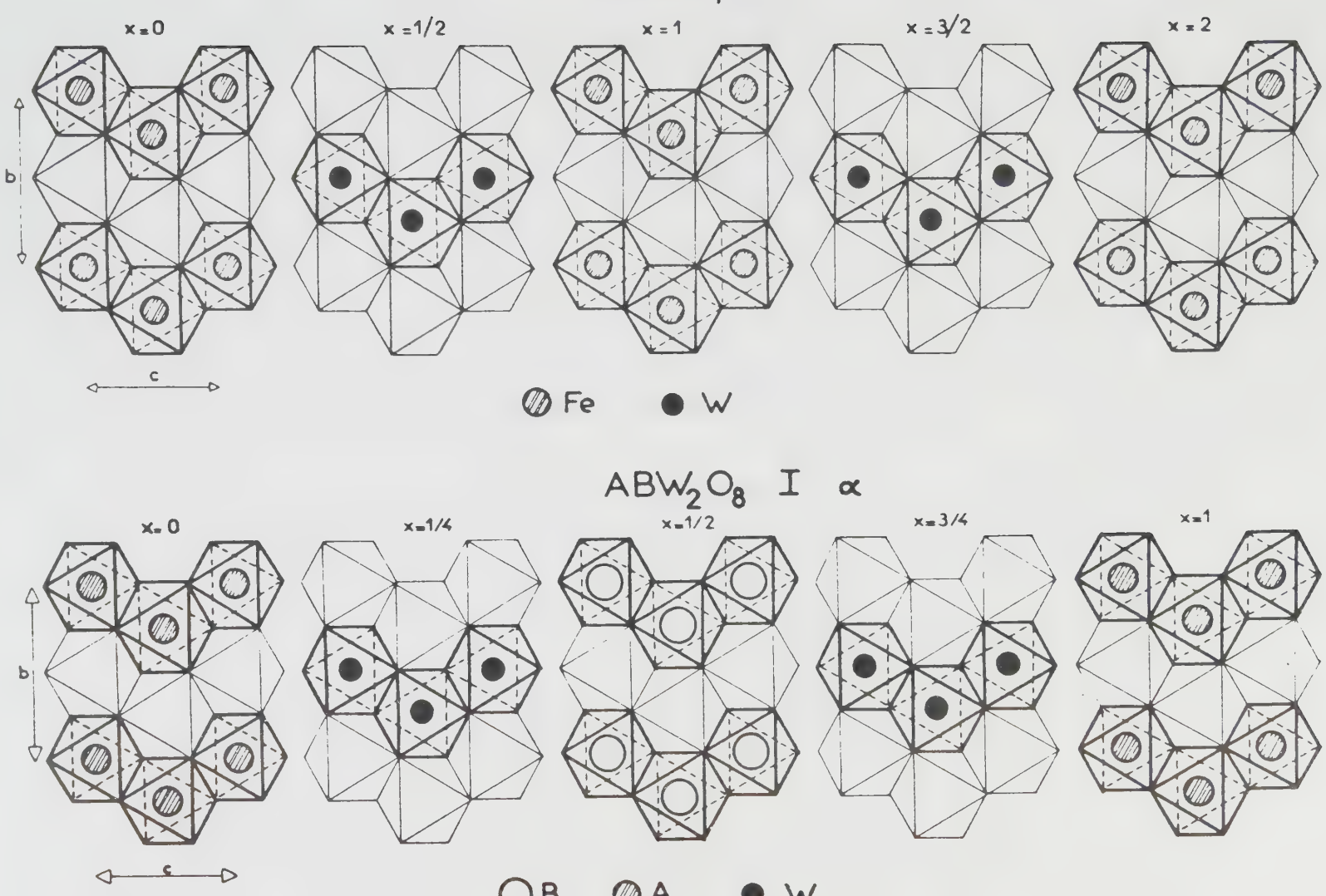
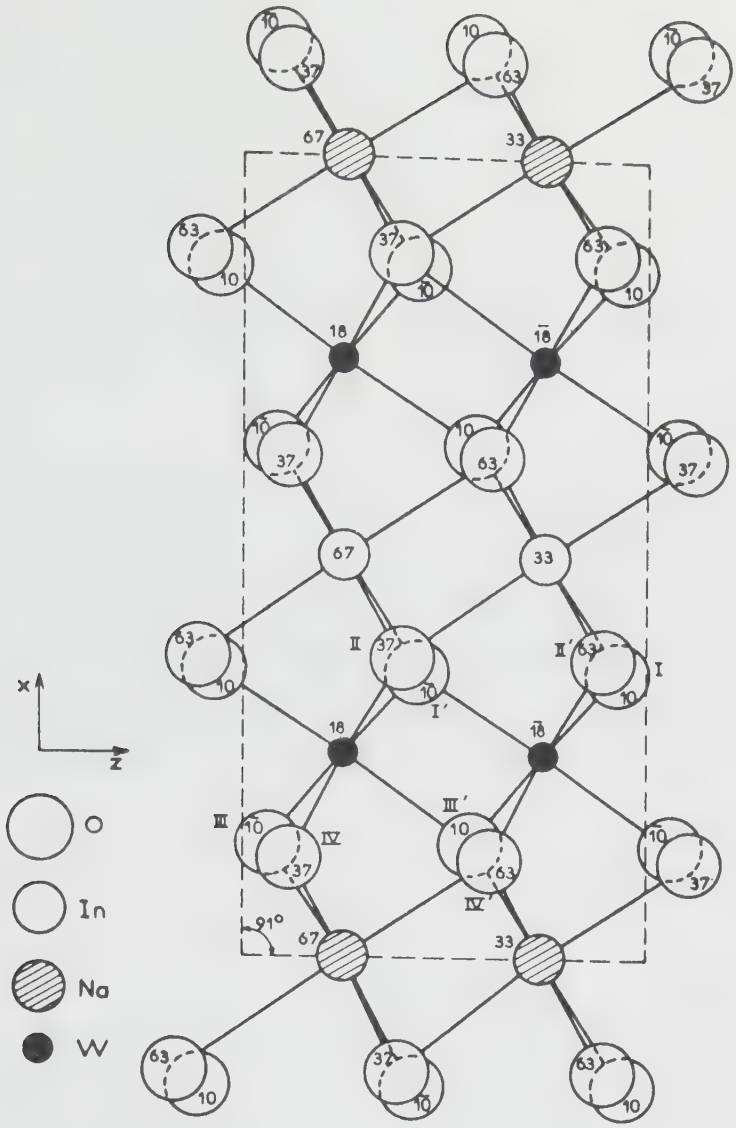


Fig. 22

TABLEAU XVIII

Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour $NaInW_2O_8$

h k l	F_o	$\lvert F_c \rvert$	h k l	F_o	$\lvert F_c \rvert$	h k l	F_o	$\lvert F_c \rvert$
1 0 0	104	102	2 2 $\bar{1}$	74	66	2 2 2	138	159
0 1 0	91	98	2 0 2	324	289	5 1 $\bar{1}$	65	75
2 0 0	217	233	3 2 0	58	58	4 0 $\bar{2}$	379	444
1 1 0	55	59	4 1 $\bar{1}$	200	249	4 1 $\bar{2}$	110	109
2 1 0	371	328	2 1 $\bar{2}$	212	263	2 3 $\bar{1}$	158	106
0 1 1	337	298	4 1 1	201	207	2 3 1	115	143
1 1 $\bar{1}$	120	110	2 1 2	235	243	4 1 2	117	141
1 1 1	103	106	3 0 $\bar{2}$	69	74	6 0 0	120	155
3 0 0	81	80	3 2 $\bar{1}$	64	80	3 3 0	127	103
2 1 $\bar{1}$	530	596	5 0 0	79	83	3 2 $\bar{2}$	59	56
2 1 1	520	593	3 2 1	87	85	5 2 0	142	64
3 1 0	56	57	3 0 2	88	73	3 2 2	60	56
0 2 0	263	271	0 3 0	151	163	6 1 0	221	204
1 2 0	70	70	3 1 $\bar{2}$	50	47	0 1 3	241	223
3 1 $\bar{1}$	121	107	5 1 0	36	41	1 1 $\bar{3}$	62	84
4 0 0	349	325	4 2 0	331	373	3 3 $\bar{1}$	1	14
0 0 2	424	395	0 2 2	325	369	5 0 $\bar{2}$	62	67
2 2 0	196	183	1 3 0	76	101	1 1 3	63	84
0 2 1	436	406	3 1 2	51	46	3 3 1	1	14
3 1 1	159	109	1 2 $\bar{2}$	70	59	5 2 $\bar{1}$	137	85
1 0 $\bar{2}$	91	79	1 2 2	51	59	5 2 1	138	87
1 2 $\bar{1}$	106	91	2 3 0	516	559	5 0 2	139	77
1 2 1	102	94	0 3 1	63	68	6 1 $\bar{1}$	485	488
1 0 2	91	83	4 0 $\bar{2}$	404	425	2 1 $\bar{3}$	448	451
4 1 0	148	115	5 1 $\bar{1}$	63	79	4 3 0	290	253
0 1 2	105	82	4 2 $\bar{1}$	425	529	0 3 2	260	226
2 0 $\bar{2}$	250	86	2 2 $\bar{2}$	147	182	5 1 $\bar{2}$	44	38
1 1 $\bar{2}$	41	50	1 3 $\bar{1}$	1	14	4 2 $\bar{2}$	280	319
2 2 $\bar{1}$	318	342	1 3 1	1	14	6 1 1	415	474
1 1 2	52	47	4 2 1	419	483	2 1 3	443	506



Projection de la structure de $NaInW_2O_8$ sur le plan (010)

Fig. 23

TABLEAU XIX

Atome	x	y	z	B ($\mathring{A}^2$)
W	0,2568 ± 0,0003	0,1785 ± 0,0003	0,2532 ± 0,0005	- 0,13
In	1/2	0,6856 ± 0,0011	1/4	0,42
Na	0	0,655 ± 0,011	1/4	2,3
O_I	0,380 ± 0,004	0,626 ± 0,007	0,902 ± 0,010	0,3
O_{II}	0,143 ± 0,006	0,374 ± 0,010	0,135 ± 0,013	1,1
O_{III}	0,163 ± 0,004	0,095 ± 0,008	0,561 ± 0,010	0,3
O_{IV}	0,369 ± 0,005	0,101 ± 0,009	0,964 ± 0,012	0,7

Coordonnées atomiques dans la phase $NaInW_2O_8$ (30)

TABLEAU XX

Octaèdre $[WO_6]$	Octaèdre $[InO_6]$	Octaèdre $[NaO_6]$
$W-O_I$ = 1,84 Å	$In-O_I$ = 2,16 Å	$Na-O_{II}$ = 2,25 Å
$W-O_{II}$ = 1,72 Å	$In-O'_1$ = 2,31 Å	$Na-O'_{II}$ = 2,42 Å
$W-O_{III}$ = 1,88 Å	$In-O_{IV}$ = 2,11 Å	$Na-O'_{III}$ = 2,39 Å
$W-O_{IV}$ = 1,90 Å		
$W-O'_{III}$ = 2,09 Å		
$W-O'_{IV}$ = 2,24 Å		
O-O = 2,42-2,91Å	O-O = 2,86-3,41 Å	O-O = 2,90-3,80 Å
W-W = 3,26 Å	In-In = 3,31 Å	Na-Na = 3,07 Å

Distances interatomiques dans la phase $NaInW_2O_8$ (30)

L'appartenance de la phase $LiGaW_2O_8$ à la variété α du type I pouvait surprendre étant donné qu'il est le seul composé comportant du lithium et un élément trivalent de rayon ionique voisin de 0,60 Å à cristalliser dans ce type structural. L'étude sur monocristal effectuée par P. V. KLEVTSOV, A. V. DEMENEV et R. F. KLEVTSOVA (29) est venue confirmer nos résultats. Les positions atomiques et les distances métal-oxygène sont rassemblées aux tableaux XXI et XXII.

La comparaison de ces distances pour les deux phases $NaInW_2O_8$ et $LiGaW_2O_8$ laisse apparaître clairement que quelle que soit la nature des ions A^+ et B^{3+} les octaèdres $[WO_6]$ sont peu modifiés. Il n'en est pas de même des octaèdres $[AO_6]$ et $[BO_6]$ qui subissent une déformation particulièrement sensible dans la direction Ox, cette déformation s'accroît avec le rayon de l'ion trivalent envisagé.

III - 2 - 1 - 2 Distribution des ions A^+ et B^{3+} dans les phases de type I appartenant au second groupe

Nous avons vu que le seul groupe spatial possible est le groupe P2/n. Il implique l'existence de plans de glissement obliques perpendiculairement à Oy. Il en résulte, ainsi que le montre la figure 24 dans le cas de $LiYW_2O_8$ β, l'existence d'un ordre 1-1 entre les ions Li^+ et Y^{3+} le long de l'axe Oz avec formation de chaînes à cations alternés dans cette direction. Ces chaînes s'ordonnent entre elles dans la direction Ox.

Cette distribution se retrouve pour les phases $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$ et pour les variétés β des composés $LiLnW_2O_8$ où Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. Par souci d'homogénéité nous appellerons β une telle distribution dans la direction Oz.

La figure 25 montre la filiation entre ce type de structure et celle de $FeWO_4$. Aux plans cationiques homogènes perpendiculaires à la direction Ox de la variété α font place dans le réseau de la variété β des plans dans lesquels alternent les ions A^+ et B^{3+}.

TABLEAU XXI

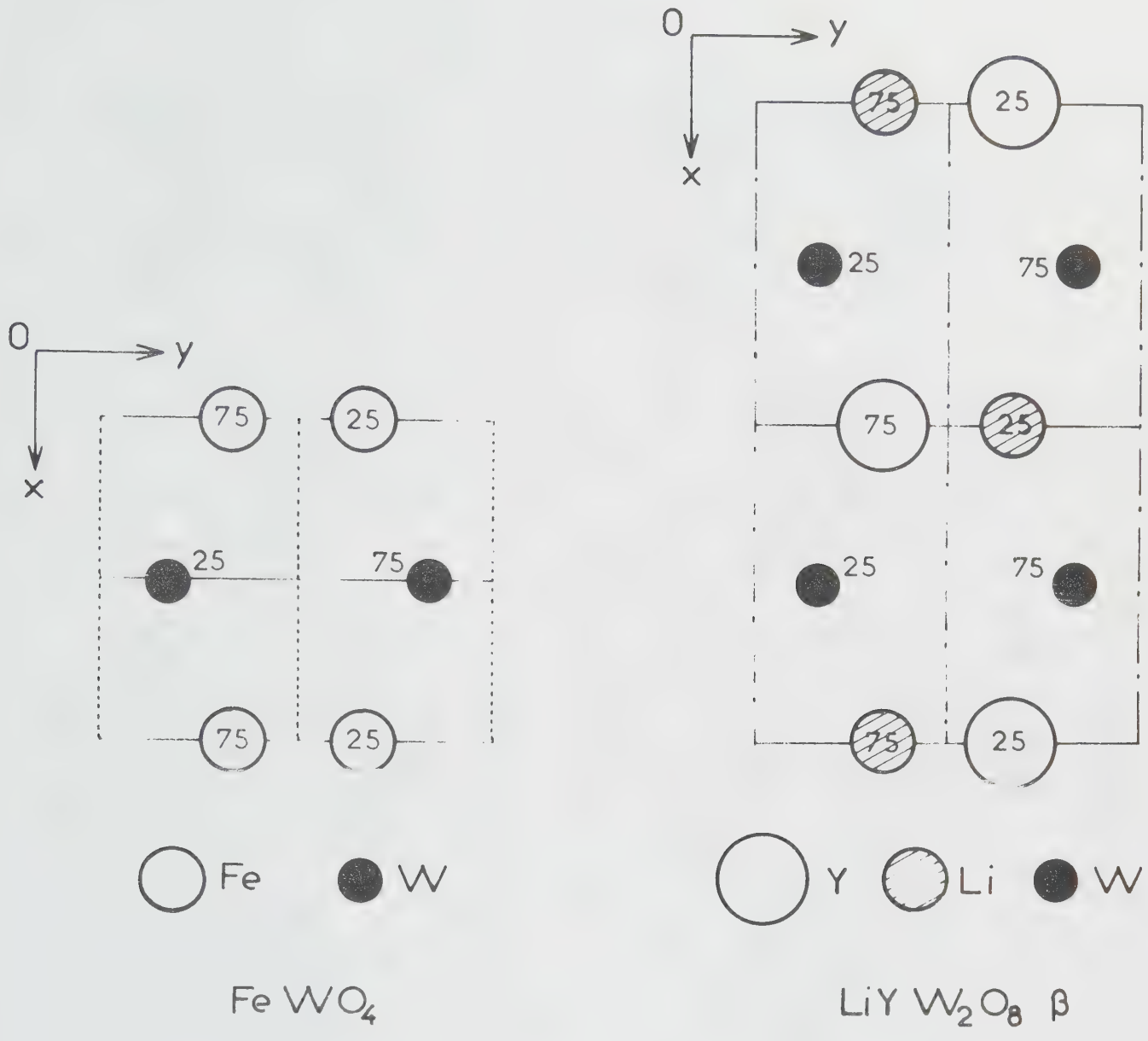
Atome	x	y	z	B (Å^2)
W	0,24997 ± 0,0005	0,18263 ± 0,0003	0,24342 ± 0,0006	- 0,04
Ga	1/2	0,6659 ± 0,0015	1/4	0,54
Li	0	0,665	1/4	2,0
O_I	0,3869 ± 0,0046	0,6197 ± 0,0082	0,9213 ± 0,0093	0,2
O_{II}	0,1281 ± 0,0046	0,3777 ± 0,0083	0,1098 ± 0,0092	0,6
O_{III}	0,1474 ± 0,0045	0,0946 ± 0,007	0,5591 ± 0,0088	0,4
O_{IV}	0,3665 ± 0,0045	0,1277 ± 0,0072	0,9326 ± 0,0088	0,4

Coordonnées atomiques dans la phase $LiGaW_2O_8$ (29)

TABLEAU XXII

Octaèdre $[WO_6]$	Octaèdre $[GaO_6]$	Octaèdre $[LiO_6]$
$W\text{-}O_I$ = 1,90 Å	$Ga\text{-}O_I$ = 2,10 Å	$Li\text{-}O_I$ = 2,14 Å
$W\text{-}O_{II}$ = 1,71 Å	$Ga\text{-}O'_I$ = 1,94 Å	$Li\text{-}O'_{II}$ = 2,13 Å
$W\text{-}O_{III}$ = 1,88 Å	$Ga\text{-}O_{IV}$ = 1,92 Å	$Li\text{-}O_{III}$ = 2,14 Å
$W\text{-}O_{IV}$ = 1,89 Å		
$W\text{-}O'_{III}$ = 2,04 Å		
$W\text{-}O'_{IV}$ = 2,26 Å		
O-O = 2,47-2,88 Å	O-O = 2,61-3,06 Å	O-O = 2,75-3,31 Å
W-W = 3,20 Å	Ga-Ga = 3,08 Å	Li-Li = 3,07 Å

Distances interatomiques dans la phase $LiGaW_2O_8$ (29)



$FeWO_4$

$LiYW_2O_8$ β

Projections des cations sur xOy pour $FeWO_4$ et $LiYW_2O_8$ β (type I : second groupe)

Fig. 24

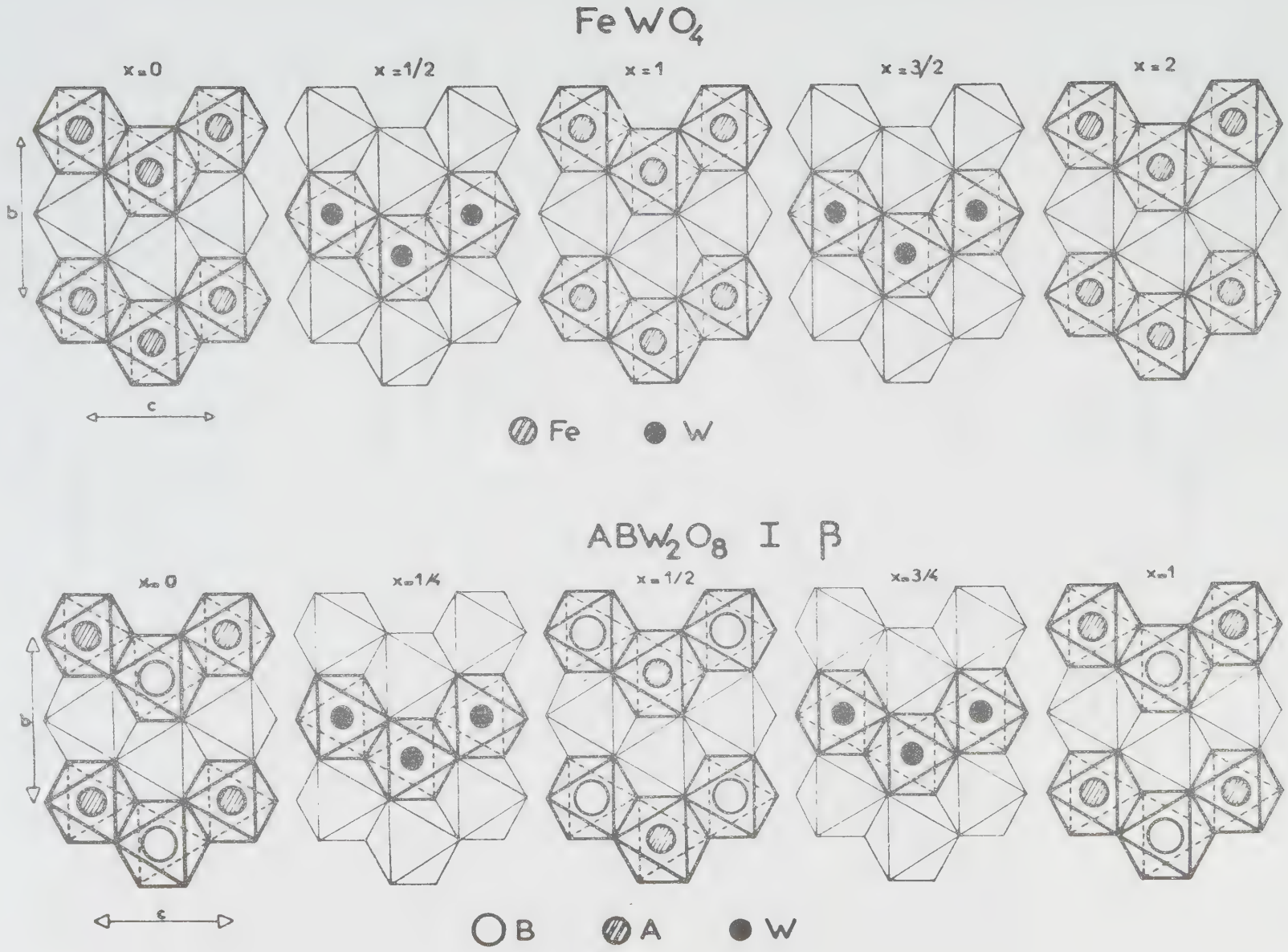


Fig. 25

Il est parfaitement compréhensible que pour ceux des composés $LiLnW_2O_8$ qui comportent les deux variétés α et β (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), la forme β soit la variété thermodynamiquement stable par rapport à la phase plus ordonnée α . Ainsi que le montre la figure 26, on observe d'ailleurs une extension du domaine d'existence en température de la variété β quand on passe du terbium au thulium.

Apparemment la variété β devient même l'unique forme allotropique des phases $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$, tout au moins dans le domaine de températures exploré (600-1000°C). Le rapprochement des rayons des ions Li^+ et Ln^{3+} favorise le désordre donc la stabilité de la phase β .

III - 2 - 1 - 2 - 1 Etude radiocristallographique de la phase $LiErW_2O_8$ β

Nous avons effectué un calcul de vérification à partir des intensités mesurées sur spectre de poudre pour $LiErW_2O_8$ β parfaitement cristallisé et ne présentant pas d'orientations préférentielles. Les atomes d'oxygène sont supposés occuper leurs positions dans $FeWO_4$. Nous avons obtenu ainsi un facteur de reliabilité de 0,13 confirmant l'hypothèse d'une structure de type β (R = 0,30 pour l'hypothèse α). Les facteurs de structure observés et calculés sont rassemblés au tableau XXIII.

III - 2 - 1 - 2 - 2 Structure cristalline de $LiYbW_2O_8$

La détermination récente de la structure de $LiYbW_2O_8$ sur monocristal par R.F. KLEVTSOVA et N.V. BELOV (58) a confirmé la répartition cationique des ions Li^+ et Yb^{3+} que nous avions nous-même prévu à partir du groupe d'espace. Les coordonnées réduites et les distances métal-oxygène figurent aux tableaux XXIV et XXV.

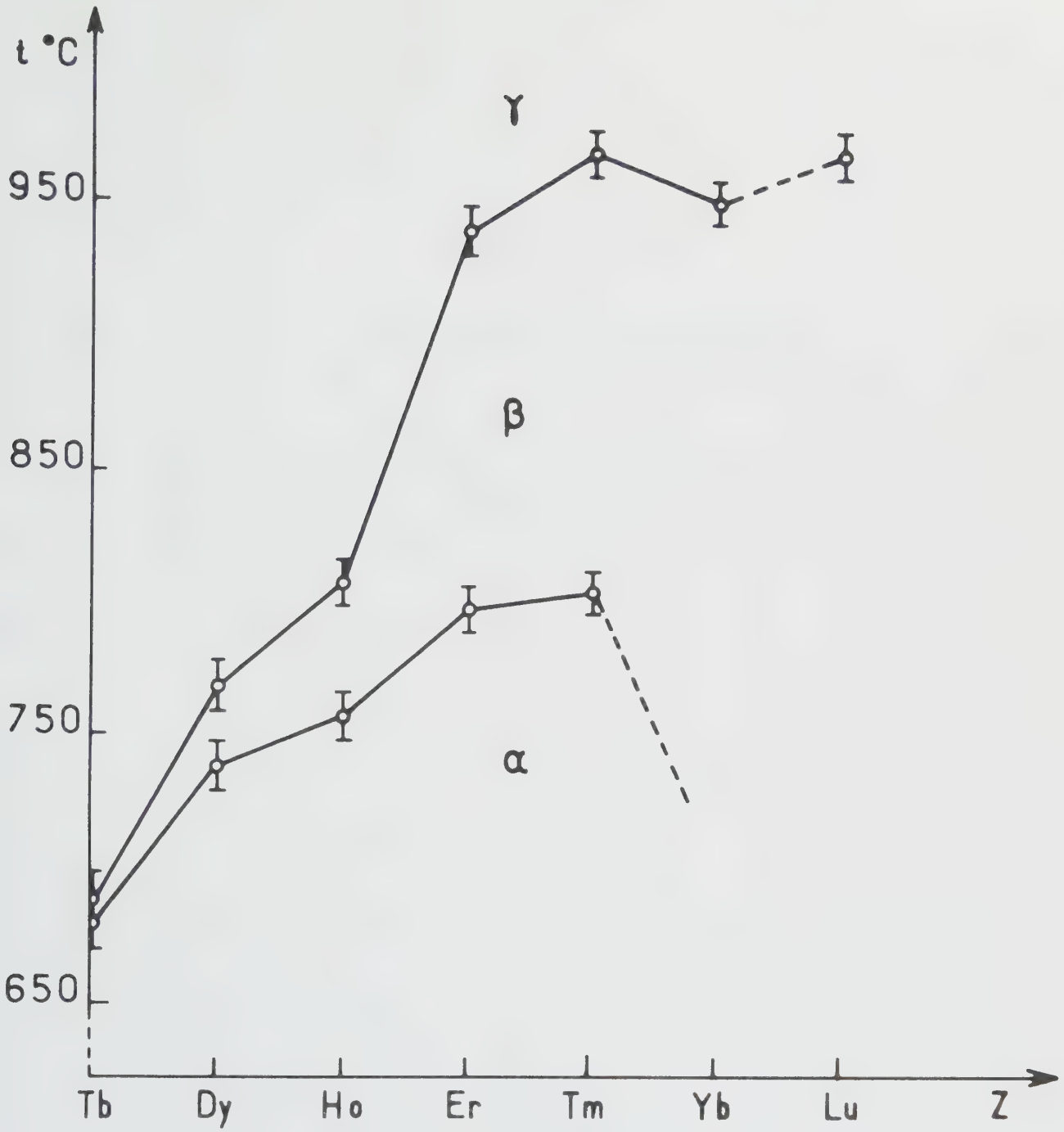


Fig. 26

TABLEAU XXIII

Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour $LiErW_2O_8$ β.

h k l	F_o	$\lvert F_c \beta \rvert$	h k l	F_o	$\lvert F_c \beta \rvert$
0 1 0	133	118	1 2 $\bar{1}$	209	187
1 1 0	194	182	3 1 1	111	89
2 0 0	238	206	1 2 1	150	172
1 0 $\bar{1}$	189	222	2 0 $\bar{2}$	54	72
1 0 1	192	183	0 1 2	59	77
0 1 1	232	246	4 1 0	124	93
2 1 0	287	305	2 2 $\bar{1}$	262	318
1 1 $\bar{1}$	75	86	1 1 $\bar{2}$	167	142
1 1 1	79	68	2 2 1	89	73
2 1 $\bar{1}$	596	653	1 1 2	234	192
2 1 1	551	619	3 2 0	66	81
0 2 0	323	324	2 0 2	281	244
3 1 0	314	302	2 1 $\bar{2}$	201	233
3 0 $\bar{1}$	91	87	4 1 $\bar{1}$	232	207
1 2 0	163	145	3 2 $\bar{1}$	111	90
3 0 1	37	78	2 1 2	211	239
3 1 $\bar{1}$	159	115	4 1 1	193	169
0 2 1	453	400	3 2 1	83	101
2 2 0	156	138	3 1 $\bar{2}$	285	260
0 0 2	372	421	0 3 0	182	159
4 0 0	397	355			

TABLEAU XXIV

Atome	x	y	z	B ($\mathring{A}^2$)
W	0,0156 ± 0,0002	0,1808 ± 0,0004	0,2503 ± 0,0004	0,210
Yb	1/4	0,6972 ± 0,0002	1/4	0,578
Li	1/4	0,315 ± 0,013	3/4	1,0
O_I	0,114 ± 0,004	0,629 ± 0,008	0,896 ± 0,009	0,60
O_{II}	0,138 ± 0,005	0,374 ± 0,009	0,403 ± 0,009	1,18
O_{III}	0,115 ± 0,005	0,090 ± 0,008	0,971 ± 0,009	0,85
O_{IV}	0,101 ± 0,006	0,896 ± 0,009	0,448 ± 0,009	1,33

Coordonnées atomiques dans la phase $LiYbW_2O_8$ (58)

TABLEAU XXV

Octaèdre $[WO_6]$	Octaèdre $[YbO_6]$	Octaèdre $[LiO_6]$
$W-O_{II}$ = 1,79 Å	$Yb-O_{IV}$ = 2,16 Å	$Li-O_{II}$ = 2,03 Å
$W-O_I$ = 1,81 Å	$Yb-O_I$ = 2,20 Å	$Li-O_{III}$ = 2,21 Å
$W-O_{III}$ = 1,84 Å	$Yb-O_{II}$ = 2,32 Å	$Li-O_I$ = 2,40 Å
$W-O_{IV}$ = 2,01 Å		
$W-O'_{IV}$ = 2,07 Å		
$W-O_{III}$ = 2,27 Å		
O-O = 2,42-2,97 Å	O-O = 2,77-3,66 Å	O-O = 2,90-3,58 Å
W-W = 3,26 Å	Yb-Yb = 4,99 Å	Li-Li = 4,99 Å

Distances interatomiques dans la phase $LiYbW_2O_8$ (58)

III - 2 - 2 COMPOSES DE TYPE II

Les phases mises en évidence pour le type structural II sont $LiScW_2O_8$, $LiVW_2O_8$, $LiCrW_2O_8$, $LiFeW_2O_8$ et $LiInW_2O_8$. Elles sont caractérisées par des ions A^+ et B^{3+} de taille plus proche que ceux qui interviennent dans les phases de type I, dans l'hypothèse bien entendu où A^+ est plus petit que B^{3+}.

Un ordre 1-1 apparaît simultanément pour les ions Li^+ et B^{3+} dans les deux directions Ox et Oy, ce qui implique le doublement des paramètres a et b par rapport à ceux de la wolframite $FeWO_4$. Bien qu'elles présentent toutes le même type de diffractogramme, il semblait intéressant d'examiner si les deux distributions observées dans la direction Oz pour les phases de type I étaient susceptibles d'exister.

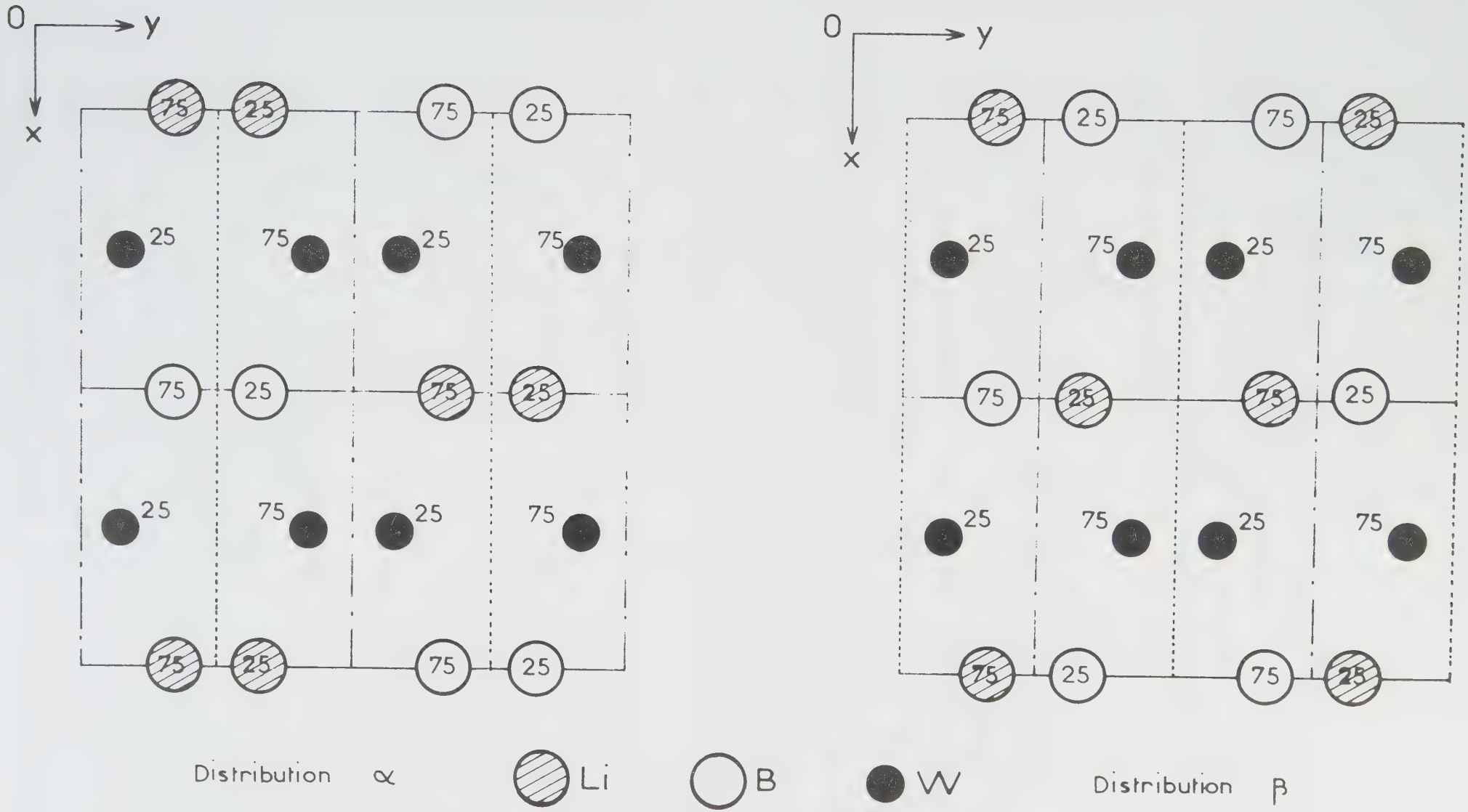
III - 2 - 2 - 1 Etude cristallographique

III - 2 - 2 - 1 - 1 Critique du groupe d'espace

L'existence d'un ordre 1-1 entre les ions A^+ et B^{3+} dans les directions Ox et Oy entraîne l'apparition d'un mode base centrée. Nous avons représenté à la figure 27 les projections sur le plan xOy des atomes de lithium, de l'ion trivalent et du tungstène dans le cas où les files cationiques sont soit homogènes (distribution α), soit occupées alternativement par le lithium et l'élément trivalent (distribution β). Ces deux hypothèses font apparaître la même alternance de plans de glissement simples et obliques parallèlement à xOz. Ces plans équidistants se trouvent à une distance de $\frac{b}{4}$. Dans les deux cas le groupe d'espace peut être le même : Cc, C_s^4 ou C2/c, C_{2h}^6.

III - 2 - 2 - 1 - 2 Etude radiocristallographique de la phase $LiFeW_2O_8$

La seule connaissance du groupe spatial ne permet donc pas de



Projections des cations sur x Oy pour les deux distributions envisagées

Fig. 27

connaître la répartition des ions Li^+ et B^{3+} dans la direction Oz pour les phases de type II. Les deux distributions possibles ne peuvent se distinguer qu'au niveau des facteurs de structure. Toutefois les deux distributions envisagées ne conduisent à des facteurs de structure différents que lorsque h et par conséquent k sont impairs.

Nous avons effectué le calcul pour $LiFeW_2O_8$ recuit à 800°C sur l'ensemble des 64 raies observées correspondant à 100 plans de réflexion différents (tableau XXVI). La comparaison des facteurs de structure mesurés et calculés pour chacune des deux hypothèses permet de conclure à une distribution de type β (chaînes à cations alternés suivant Oz) pour $LiFeW_2O_8$. Les valeurs des facteurs de reliabilité sont en effet R = 0,10 pour la distribution β , R = 0,12 pour la distribution α . Les valeurs des facteurs de reliabilité partiels pour les 49 plans correspondant à h et k impairs sont naturellement plus significatives encore : R = 0,10 dans le cas de structure de type β et R = 0,80 pour le type α .

III - 2 - 2 - 1 - 3 Structure cristalline de $LiFeW_2O_8$

La structure cristalline de $LiFeW_2O_8$ déterminée récemment par P.V. KLEVTSOV et R.F. KLEVTSOVA (28) confirme le calcul que nous avons effectué à partir des intensités mesurées sur spectre de poudre. Les coordonnées réduites des atomes et les distances métal-oxygène données par ces auteurs figurent aux tableaux XXVII et XXVIII.

III - 2 - 2 - 2 Etude de la conductivité électrique de $LiFeW_2O_8$

Pour vérifier les résultats de l'étude cristallographique, nous avons mesuré la conductivité électrique de la phase $LiFeW_2O_8$ précédente en fonction de la température. Cette étude se justifiait par le fait que la distance des centres de deux octaèdres voisins dans une même chaîne est de 3,09 Å , valeur relativement importante, bien que supérieure à la distance critique R_c = 2,56 Å pour laquelle selon la formule de Goodenough les élec-

TABLEAU XXVI

Comparaison des facteurs de structures mesurés
et calculés pour chacune des deux distributions envisagées pour $LiFeW_2O_8$.

h k l	F_o	$\lvert F_c^{\alpha}\rvert$	$\lvert F_c^{\beta}\rvert$	h k l	F_o	$\lvert F_c^{\alpha}\rvert$	$\lvert F_c^{\beta}\rvert$
1 1 0	63	140	85	2 4 $\bar{1}$	679	801	801
0 2 0	261	267	267	2 0 $\bar{2}$	250	299	299
2 0 0	584	620	620	2 4 1	227	272	272
1 1 $\bar{1}$	173	81	134	3 3 $\bar{1}$	8	133	10
1 1 1	189	81	133	2 0 2	577	690	690
0 2 1	779	784	784	4 2 0	337	300	300
2 2 0	613	549	549	3 3 1	11	133	10
1 3 0	142	11	153	2 2 $\bar{2}$	385	438	438
3 1 0	96	126	77	1 5 $\bar{1}$	113	51	120
2 2 $\bar{1}$	1023	1005	1005	1 5 1	112	51	120
2 2 1	1011	1003	1003	2 2 2	376	400	400
1 3 $\bar{1}$	12	146	11	1 3 $\bar{2}$	122	9	129
0 4 0	516	464	464	1 3 2	113	9	129
1 3 1	12	146	11	4 2 $\bar{1}$	552	640	640
3 1 $\bar{1}$	104	74	121	4 2 1	652	562	562
3 1 1	105	74	121	3 1 $\bar{2}$	63	108	66
0 4 1	705	656	656	0 6 0	421	438	438
0 0 2	707	656	656	3 1 2	67	107	65
2 4 0	524	479	479	0 4 2	685	640	640
3 3 0	130	10	139	3 5 0	56	114	48
1 1 $\bar{2}$	72	117	72	5 1 0	56	105	64
4 0 0	524	521	521	4 4 0	661	638	638
1 1 2	72	117	71	0 6 1	235	173	173
0 2 2	248	240	240	2 6 0	941	945	945
1 5 0	45	124	53	2 4 $\bar{2}$	455	460	460

TABLEAU XXVI

(suite)

h k l	F_o	$\lvert F_c^{\alpha} \rvert$	$\lvert F_c^{\beta} \rvert$	h k l	F_o	$\lvert F_c^{\alpha} \rvert$	$\lvert F_c^{\beta} \rvert$
3 5 $\bar{1}$	114	47	110	1 7 $\bar{1}$	90	70	85
5 1 $\bar{1}$	105	62	102	1 7 1	90	70	85
3 3 $\bar{2}$	123	9	119	0 6 2	609	593	593
2 4 2	429	415	415	6 2 0	361	326	326
3 5 1	113	47	110	2 2 $\bar{3}$	840	758	758
5 1 1	105	62	102	1 3 $\bar{3}$	7	108	8
3 3 2	122	9	118	2 2 3	780	866	866
4 4 $\bar{1}$	873	895	895	1 3 3	8	107	8
4 0 $\bar{2}$	697	714	714	5 1 $\bar{2}$	55	92	56
4 4 1	903	811	811	3 5 $\bar{2}$	41	99	42
4 0 2	745	754	754	4 6 0	621	637	637
5 3 0	116	9	117	3 5 2	53	98	42
2 6 $\bar{1}$	175	195	195	5 1 2	53	91	56
2 6 1	235	262	262	4 4 $\bar{2}$	593	542	542
1 5 $\bar{2}$	41	107	45	4 4 2	551	525	525
1 5 2	41	107	45	3 7 0	71	81	68
4 2 $\bar{2}$	313	281	281	5 5 0	43	97	41
4 2 2	229	344	344	3 1 $\bar{3}$	95	55	90
1 7 0	48	73	87	6 2 $\bar{1}$	756	810	810
1 1 $\bar{3}$	106	59	97	2 6 $\bar{2}$	819	877	877
1 1 3	106	59	96	0 8 0	337	258	258
5 3 $\bar{1}$	10	112	8	2 6 2	1034	793	793
5 3 1	10	112	8	3 1 3	97	55	90
0 2 3	594	577	577	6 2 1	614	789	789
6 0 0	431	410	410	0 4 3	659	846	846

TABLEAU XXVII

Atome	x	y	z	B ($\mathring{A}^2$)
W	0,2460 ± 0,0005	0,0914 ± 0,0002	0,2470 ± 0,0015	0,420
Fe	0	0,336 ± 0,002	1/4	0,74
Li	1/2	0,327	1/4	2,00
O_I	0,387 ± 0,009	0,062 ± 0,008	0,940 ± 0,010	1,0
O_{II}	0,392 ± 0,008	0,178 ± 0,007	0,420 ± 0,012	1,0
O_{III}	0,356 ± 0,005	0,552 ± 0,004	0,929 ± 0,012	1,0
O_{IV}	0,378 ± 0,006	0,697 ± 0,004	0,389 ± 0,013	1,0

Coordonnées atomiques dans la phase $LiFeW_2O_8$ (28)

TABLEAU XXVIII

Octaèdre $[WO_6]$	Octaèdre $[FeO_6]$	Octaèdre $[LiO_6]$
W-O_{IV} = 1,79 Å	Fe-O_I = 1,83 Å	Li-O_{II} = 2,14 Å
W-O_{II} = 1,87 Å	Fe-O_{II} = 1,90 Å	Li-O_{III} = 2,11 Å
W-O_{III} = 1,91 Å	Fe-O_{IV} = 2,06 Å	Li-O_{IV} = 2,11 Å
W-O_I = 2,03 Å		
W-O'_{III} = 2,07 Å		
W-O'_I = 2,36 Å		
O-O = 2,68-3,02 Å	O-O = 2,53-2,88 Å	O-O = 2,62-3,20 Å
W-W = 3,22 Å	Fe-Fe = 4,45 Å	Li-Li = 5,56 Å

Distances interatomiques dans la phase $LiFeW_2O_8$ (28)

trons t_{2g} des ions Fe^{3+} sont délocalisés (59). Dans l'hypothèse d'une distribution alternée des ions Fe^{3+} le long de l'axe Oz la distance entre ions Fe^{3+} proches voisins deviendrait égale à 4, 45 Å. On pouvait donc s'attendre pour les deux distributions à un comportement nettement différent du point de vue électrique.

Les mesures ont été effectuées simultanément sur la phase $NaFeW_2O_8$ pour laquelle la distribution des ions Na^+ et Fe^{3+}, caractérisée par l'existence de chaînes homogènes, est parfaitement déterminée.

III - 2 - 2 - 2 - 1 Technique expérimentale

La conductivité a été mesurée sur des barreaux de poudre comprimés sous vide avec une pression de 15 kbars, puis frittés à 800°C. L'appareil de mesure utilisant la méthode des quatre pointes a été mis au point par A. CASALOT (60).

III - 2 - 2 - 2 - 2 Résultats expérimentaux

Nous avons rassemblé à la figure 28 les résultats obtenus pour les deux phases étudiées. Alors que $NaFeW_2O_8$ présente une conductivité qui ne dépend pas du mode de refroidissement du barreau, les résultats diffèrent nettement pour $LiFeW_2O_8$ selon le traitement thermique antérieur.

Si l'énergie d'activation calculée à partir de la pente des courbes $\log \sigma = f(T^{-1})$ est $\Delta E = 0,23$ eV pour $NaFeW_2O_8$, elle est nettement plus élevée ($\Delta E = 0,75$ eV) pour $LiFeW_2O_8$ trempé ou recuit à haute température, 800°C par exemple. En revanche pour un échantillon recuit une semaine à 200°C la courbe $\log \sigma = f(T^{-1})$ comporte initialement une pente voisine de celle de $NaFeW_2O_8$ ($\Delta E = 0,17$ eV) qui, lorsque la température s'élève, devient identique à celle de $LiFeW_2O_8$ trempé.

L'existence de deux énergies d'activation distinctes pour la phase

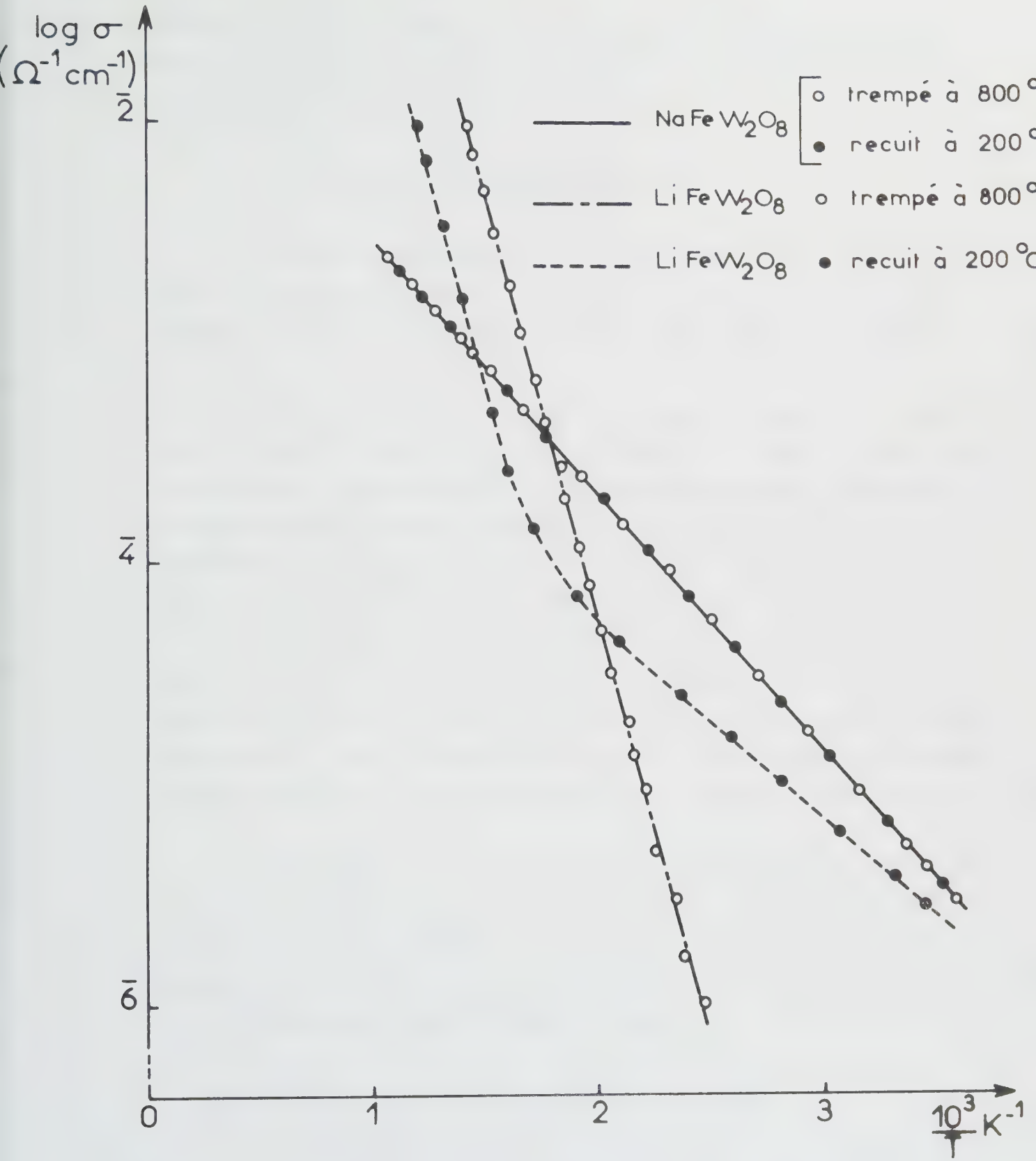

log σ
(Ω⁻¹cm⁻¹)
-2
-4
-6
0
1
2
3
10³ K⁻¹
Na Fe W₂O₈
o trempé à 800 °
● recuit à 200 °
Li Fe W₂O₈ o trempé à 800 °
Li Fe W₂O₈ ● recuit à 200 °C

Fig. 28

$LiFeW_2O_8$ ne peut s'expliquer que par un changement de variété allotropique, la distribution homogène des cations Li^+ et Fe^{3+} faisant place à une distribution alternée vers 300°C environ.

III - 2 - 2 - 2 - 3 Interprétation

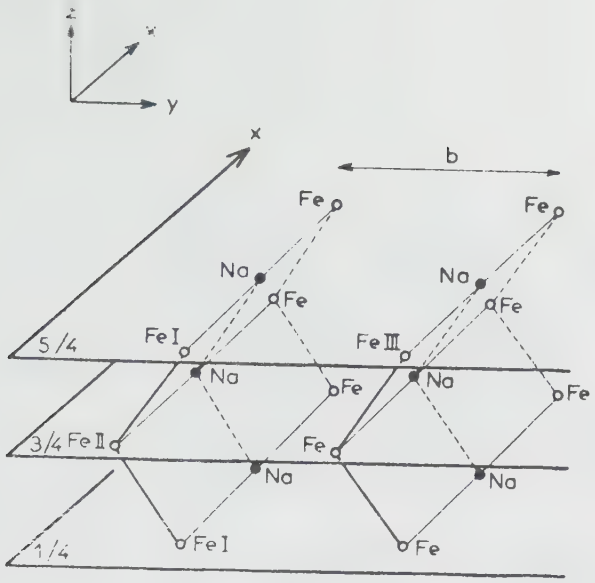
Nous avons schématisé à la figure 29 les positions des atomes de fer et précisé leurs distances respectives pour les deux distributions possibles α et β de $LiFeW_2O_8$, ainsi que pour $NaFeW_2O_8$ de type α .

Dans l'hypothèse de chaînes homogènes contenant les mêmes cations, c'est à dire où les ions Fe^{3+} occupent des octaèdres voisins à arêtes communes, la distance Fe-Fe la plus courte est égale à 3,09 Å. Elle est comparable à la distance entre fers proches voisins (Fe-Fe = 3,18 Å) dans $NaFeW_2O_8$. Ces deux distances Fe-Fe sont tout à fait compatibles avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,2 eV. La légère augmentation de l'énergie d'activation lors du passage du lithium au sodium peut naturellement être attribuée à l'accroissement de la distance entre atomes de fer proches voisins. Elle ne semble pas résulter d'un mécanisme de conduction entre ions Fe^{3+} voisins dans la direction Oy : la distance Fe-Fe correspondante qui est de 5,73 Å dans $NaFeW_2O_8$ est en effet beaucoup trop élevée.

L'énergie d'activation de 0,75 eV observée à haute température pour $LiFeW_2O_8$ peut s'expliquer par la répartition alternée des atomes de fer et de lithium mise en évidence lors de l'étude structurale effectuée sur un produit recuit à 800°C. Les atomes de fer les plus proches (Fe-Fe = 4,45 Å) sont trop éloignés pour que la conduction soit aisée.

III - 2 - 2 - 2 - 4 Conclusion de l'étude électrique

L'étude électrique des phases $AFeW_2O_8$ (A = Li, Na) implique donc pour $LiFeW_2O_8$ l'existence de deux variétés α et β représentées aux figures 30 et 31. La transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ n'a jamais pu être observée par analyse thermique différentielle. Ce résultat ne saurait surprendre

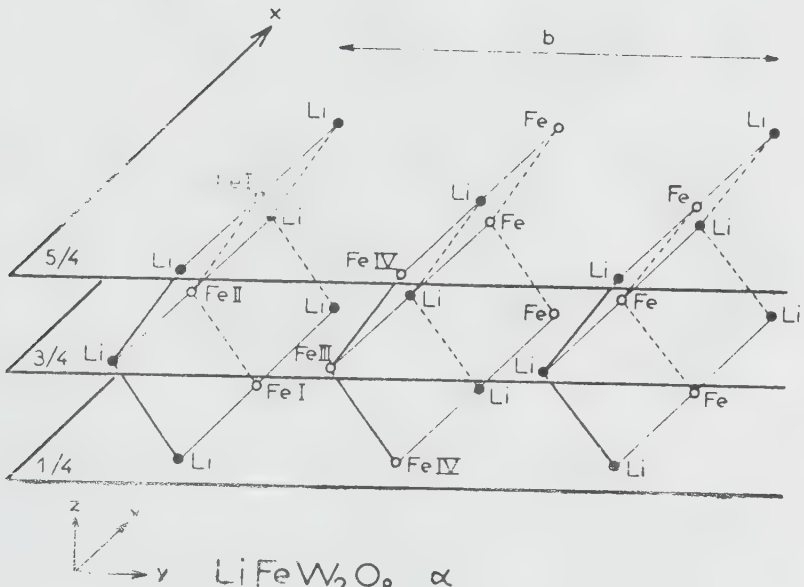


$Fe_I - Fe_{II}$ = 3,18 Å

$Fe_I - Fe_I$ = 4,95 Å

$Fe_I - Fe_{III}$ = 5,73 Å

$Na\,Fe\,W_2\,O_8$

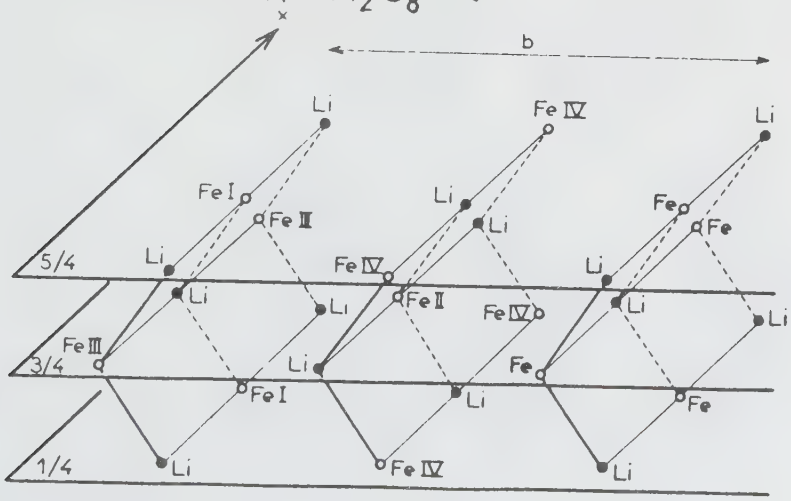


$Fe_I - Fe_I$ = 4,90 Å

$Fe_{II} - Fe_{III}$ = 7,36 Å

$Fe_{II} - Fe_{IV}$ = 7,45 Å

$Li\,Fe\,W_2\,O_8$ α



$Fe_I - Fe_{II}$ = 4,45 Å

$Fe_I - Fe_I$ = 4,90 Å

$Fe_{III} - Fe_{IV}$ = 6,21 Å

$Fe_I - Fe_{IV}$ = 7,36 Å

$Fe_I - Fe_{III}$ = 7,62 Å

$Li\,Fe\,W_2\,O_8$ β

Fig. 29

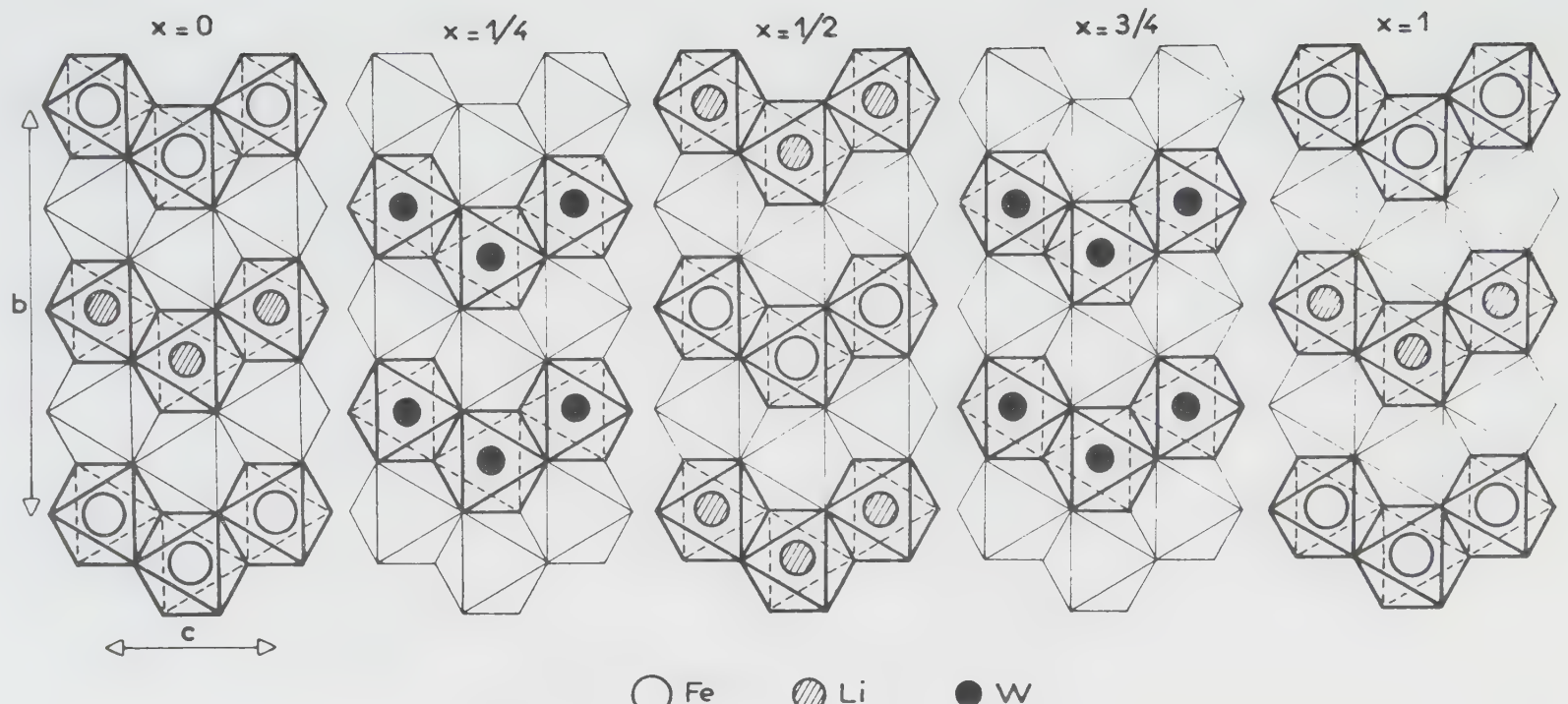
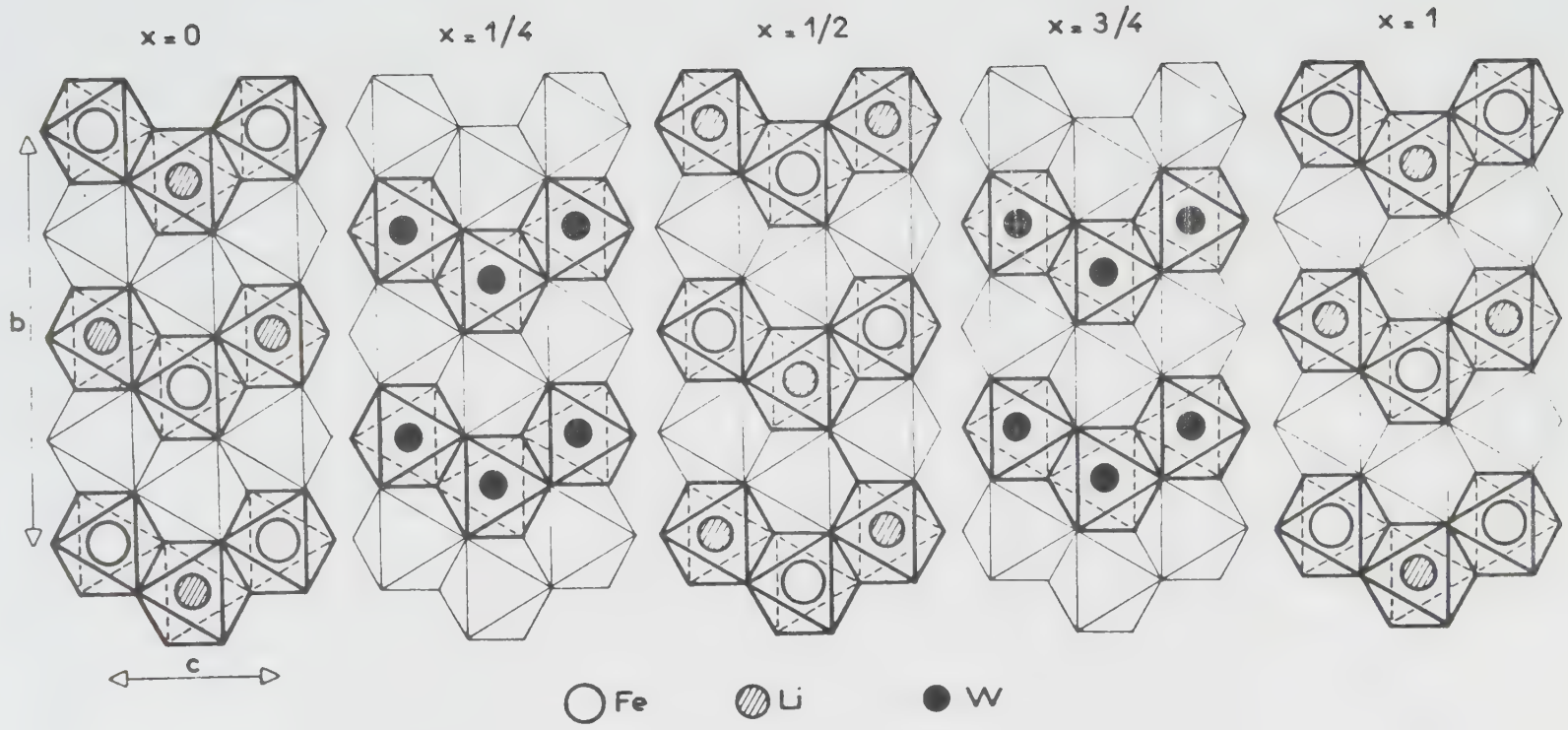


Fig. 30



$LiFeW_2O_8$ β

Fig. 31

car elle est du second ordre comme le sont généralement les transitions qui n'entraînent qu'une modification locale de l'ordre cationique. La diffraction X montre que $LiFeW_2O_8$ obtenu à basse température est toujours de type II, la cristallisation n'est pas de qualité suffisante toutefois pour confirmer la nature de la distribution cationique mise en évidence par les mesures de conductivité.

Nous concluons de l'ensemble de cette étude sur les wolframites substituées de type II qu'une élévation de température favorise comme pour certaines phases de type I une distribution cationique de mode β , c'est à dire la formation d'une phase désordonnée. On ne saurait mieux souligner l'importance de l'entropie de configuration dans de telles transformations.

III - 3 RELATION ENTRE LA DISTRIBUTION CATIONIQUE ET LA TAILLE DES IONS A^+ ET B^{3+}

Nous avons rassemblé au tableau XXIX les distances métal-oxygène pour les cations en coordinence octaédrique telles que les donne P. POIX (61). Il apparaît qu'une grande différence de taille entre les ions A^+ et B^{3+} (distances M-O différant de plus de 0,15 Å) favorise l'apparition d'un ordre entre chaînes dans la direction Ox, donnant naissance à des phases de type I. Le composé $LiGaW_2O_8$ semble faire exception puisque Δ_{M-O} = 0,142 Å seulement dans le cas du gallium, il en est de même pour $NaInW_2O_8$ (Δ_{M-O} = 0,140 Å). Mais une comparaison des paramètres des composés du chrome, du gallium et de l'indium permet de penser que les distances caractéristiques Ga-O et In-O sont peut être inférieures à celles données par P. POIX. Le tableau ne tient pas compte de toute manière de la structure électonique des ions, que le rayon ionique est incapable à lui seul d'exprimer.

Parmi les composés de type I, seules les phases $LiLnW_2O_8$ sont susceptibles de comporter une variété β . Nous avons déjà fait remarquer que le domaine d'existence thermique de cette variété s'étend, donc que sa stabilité s'accroît, lorsque le rayon de l'ion lanthanïde se rapproche de celui du lithium, elle devient apparemment l'unique variété pour les composés $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$. Dans la série homogène des composés des terres rares la tendance à une distribution de type β , donc plus désordonnée se renforce quand les tailles des ions A^+ et B^{3+} se rapprochent.

Il n'est pas surprenant dans ces conditions que dans le cas des composés de type II -pour lesquels la différence entre distances caractéristiques est inférieure à 0,15 Å- l'ordre 1-1 entre les ions Li^+ et B^{3+} tend à s'établir simultanément dans les trois directions de l'espace (distribution de type β). La proximité des rayons ioniques de A^+ et de B^{3+} favorise un

TABLEAU XXIX

Distance caractéristique en Å		Li-O = 2,135 Å	Na-O = 2,385 Å
Sc-O	2,172	Δ_{M-O} = 0,043 Åxx	Δ_{M-O} = 0,207 Åx
V-O	2,022	0,113 xx	0,363 x
Cr-O	1,987	0,148 xx	0,398 x
Fe-O	2,020	0,115 xx	0,365 x
Ga-O	1,993	0,142 x	0,392 x
In-O	2,245	0,110 xx	0,140 x
Tb-O	2,419	Δ_{M-O} = 0,284 Å x	
Dy-O	2,402	0,267 x	
Ho-O	2,388	0,253 x	
Er-O	2,369	0,234 x	
Tm-O	2,351	0,216 x	
Yb-O	2,337	0,202 x	
Lu-O	2,323	0,188 x	

x Composés de type I

xx Composés de type II

C–O	1,087	0,118 nx
Fe–O	5,010	0,113 nx
		0,121 nx
		0,262 x
		0,283 x
		0,273 x
		0,160 x
		0,180 x

x Composés de type I

nx Composés de type II

ordre, qui n'est plus seulement bidimensionnel comme pour les phases de type Iβ, mais tridimensionnel, autrement dit renforce le désordre, tout au moins à haute température.

Nous pouvons en conclure que les différences de charge et de taille des ions présents ont des effets thermodynamiques différents : le remplacement du fer divalent par le couple $A^{+} + B^{3+}$ entraîne un phénomène d'ordre, dont l'effet est de diminuer l'énergie interne du système. Dans l'ensemble cet ordre est d'autant moins affirmé cependant que les tailles des ions A^{+} et B^{3+} sont plus proches : le rapprochement des rayons ioniques favorise le désordre et par là même entraîne une stabilisation par accroissement de l'entropie de configuration. Cette dernière loi n'est évidemment pas absolument rigoureuse, dans la mesure où le rayon ionique ou même un système de distances caractéristiques anion-cation ne sauraient être le seul critère d'ordre entre ions A^{+} et B^{3+}, mais elle est parfaitement valable au sein de séries homogènes faisant intervenir des éléments homologues.

CHAPITRE IV

ETUDE MAGNETIQUE DES PHASES ABW_2O_8

DE STRUCTURE WOLFRAMITE

L'étude de séries isostructurales de composés comportant des ions paramagnétiques dans un même état de valence peut permettre de confirmer les positions de ces ions et de comprendre la nature des interactions d'échange magnétiques. C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude magnétique des phases ABW_2O_8 (A = Li, Na ; B = V, Cr, Fe) qui, comme nous l'avons vu précédemment, donnent lieu à deux types de distribution cationique suivant la nature de l'ion alcalin.

Cette étude se justifiait d'autant plus que D. ULKU (62) a récemment déterminé par diffraction neutronique la structure magnétique de $FeWO_4$, que H. DACHS, E. STOLL et H. WEITZEL ont précisé celle de $MnWO_4$ (63, 64), H. WEITZEL celle des phases MWO_4 (M = Co, Ni, Cu) et $FeNbO_4$ (65), toutes ces phases possédant la structure wolframite.

Partant de ces résultats nous essayerons d'abord de préciser, parmi les diverses interactions existant au sein de ces phases, celles qui imposent la structure magnétique. Ensuite par analogie, puisque nous n'avons pu faire de détermination de structures magnétiques par diffraction neutronique, nous tenterons d'expliquer le comportement magnétique des phases ABW_2O_8.

IV - 1 STRUCTURES MAGNETIQUES DES PHASES MWO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) ET $FeNbO_4$ DE STRUCTURE WOLFRAMITE

Tous les tungstates MWO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) et le niobate $FeNbO_4$ présentent un comportement antiferromagnétique à basse température.

Les tungstates MWO_4 ont fait l'objet d'une étude magnétique complète. La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température au-dessus de la température ambiante effectuée par R.D. SHAPALOVA, V.I. BELOVA, A.V. ZALESSKII et Ya. I. GERASIMOV (66) révèle un comportement du type Curie-Weiss. Cette étude a été complétée par celle de L.G. VAN UITERT, R.C. SHERWOOD, H.J. WILLIAMS, J.J. RUBIN et W.A. BONNER (67) qui ont déterminé les températures d'ordre magnétique T_N et de Curie paramagnétique θ_p (tableau XXX).

TABLEAU XXX

		T_N K	$-\theta_p$ K
$MnWO_4$	d^5	16	72
$FeWO_4$	d^6	66	27
$CoWO_4$	d^7	55	85
$NiWO_4$	d^8	67	54
$CuWO_4$	d^9	90	170

Le niobate $FeNbO_4$ a seulement fait l'objet, à notre connaissance, d'une détermination de structure magnétique à basse température, sans que soit exactement précisée sa température d'ordre.

IV - 1 - 1 STRUCTURE MAGNETIQUE DE $FeWO_4$

La structure magnétique de $FeWO_4$ a été déterminée par D. ULKU (62), elle est représentée à la figure 32a. Elle caractérise également d'après H. WEITZEL d'autres phases MWO_4 (M = Co, Ni, Cu), ainsi que $FeNbO_4$ (65).

La maille magnétique est double de la maille cristallographique (2a, b, c). Les spins se trouvent dans le plan $xO\bar{z}$ et font un angle de 29° avec la direction Ox. Cette structure est caractérisée par l'existence de chaînes ferromagnétiques formant des plans perpendiculaires à la direction Ox et s'ordonnant antiferromagnétiquement dans cette même direction.

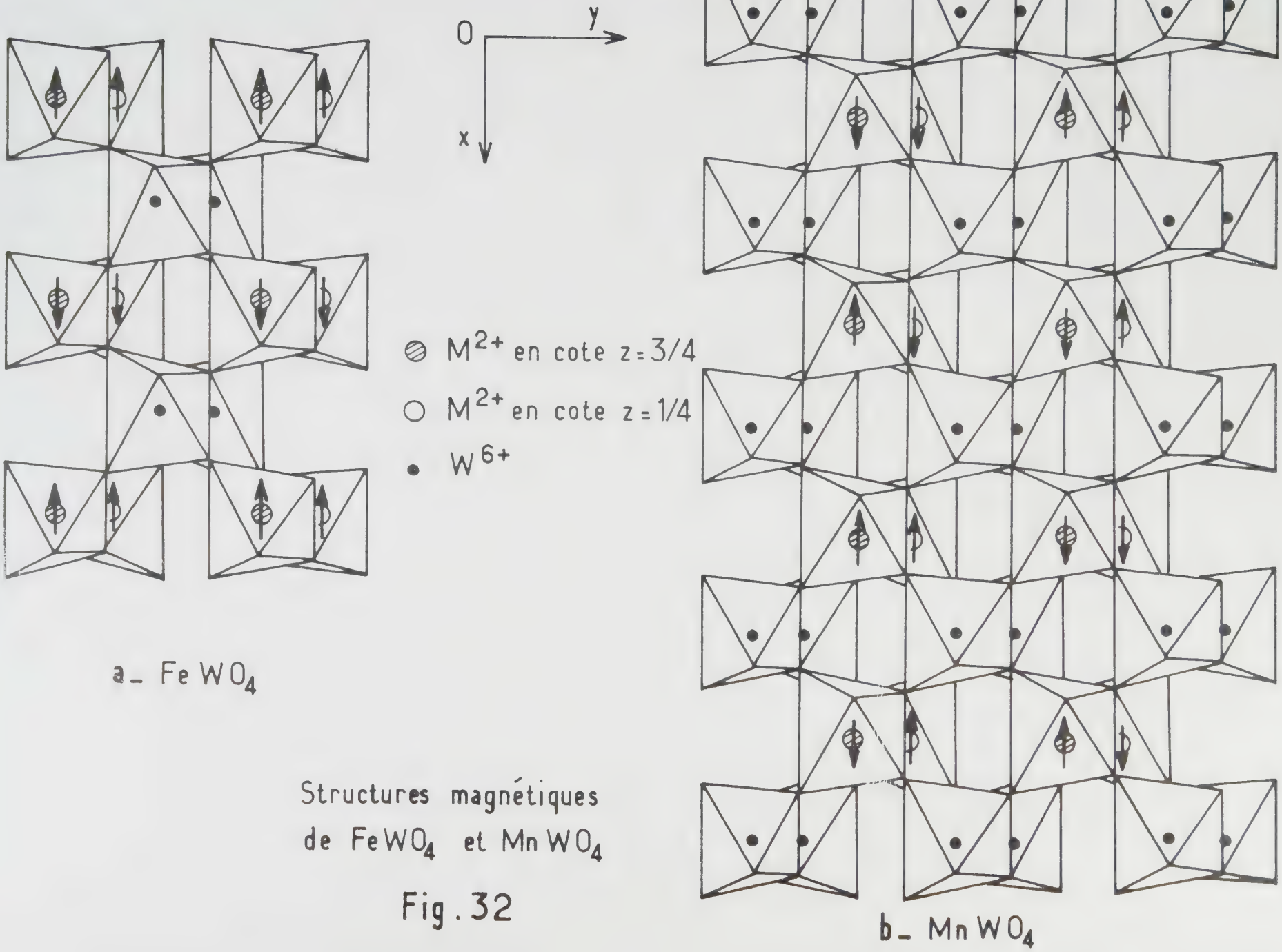
IV - 1 - 2 STRUCTURE MAGNETIQUE DE $MnWO_4$

La structure magnétique de $MnWO_4$ a été déterminée par diffraction de neutrons par H. DACHS, E. STOLL et H. WEITZEL (64), elle est représentée à la figure 32b. La structure magnétique de $MnWO_4$ diffère notablement de celle de $FeWO_4$ et se singularise par sa complexité, alors que tous les autres tungstates MWO_4 de structure wolframite comportent celle de $FeWO_4$.

La maille magnétique comporte seize mailles cristallographiques (4a, 2b, 2c) et les spins situés dans le plan $xO\bar{z}$ font un angle de 45° avec la direction Ox.

Trois couplages permettent de décrire cette structure :

- à l'intérieur d'une même chaîne deux octaèdres $[MnO_6]$ reliés par l'intermédiaire d'une arête sont couplés tantôt ferromagnétiquement tantôt antiferromagnétiquement.
- dans la direction Oy deux octaèdres $[MnO_6]$ situés à la même cote z et reliés par l'intermédiaire de l'arête d'un octaèdre $[WO_6]$ sont couplés



Structures magnétiques
de $FeWO_4$ et $MnWO_4$

Fig. 32

antiferromagnétiquement.

- dans la direction [112] deux octaèdres [MnO_6] reliés par l'arête commune à deux octaèdres [WO_6] sont couplés ferromagnétiquement.

IV - 2 COUPLAGES MAGNETIQUES DANS LA STRUCTURE WOLFRAMITE

L'arrangement dans la structure wolframite des ions M^{2+} formant des chaînes $\left[MO_4\right]_n$ parallèles à l'axe Oz permet de distinguer deux types d'interactions correspondant à des couplages totalement différents suivant que les ions M^{2+} considérés sont situés dans une même chaîne ou dans deux chaînes voisines.

IV - 2 - 1 INTERACTIONS MAGNETIQUES A L'INTERIEUR D'UNE CHAINE

Nous nous limiterons dans cette étude aux interactions existant entre ions M^{2+} situés dans deux octaèdres voisins mettant en commun une arête. Deux types de couplages peuvent alors coexister : le couplage direct et les couplages par superéchange à 90°.

IV - 2 - 1 - 1 Couplage direct

La formation de chaînes par mise en commun d'une arête entre deux octaèdres consécutifs favorise un recouvrement direct des orbitales t_{2g} des ions de transition. Un tel couplage, de nature ferromagnétique si les niveaux t_{2g} sont partiellement occupés, devient antiferromagnétique dès qu'ils sont à demi-remplis.

La force d'un tel couplage, croissant avec le recouvrement des orbitales t_{2g} des ions de transition, dépendra donc de la distance séparant deux ions M^{2+} voisins et de l'extension de leurs orbitales t_{2g}. Elle peut être renforcée ou atténuée par des couplages indirects t_{2g}-pπ-t_{2g} qu'on peut considérer comme négligeables cependant en première approximation à côté des couplages directs t_{2g}-t_{2g}.

IV - 2 - 1 - 2 Couplages par superéchange

Les couplages entre ions magnétiques s'effectuent dans ce cas par l'intermédiaire des orbitales des ions oxygène voisins. Le passage d'un

électron de l'oxygène sur l'orbitale de l'ion métallique implique une orientation déterminée pour les spins des ions d'éléments de transition, donc un couplage magnétique.

A l'intérieur d'une chaîne $\left[MO_4\right]_n$ l'angle $\widehat{MOM}$ relatif à deux ions M^{2+} voisins est proche de 90°. Les interactions permettant un recouvrement maximal des orbitales sont les interactions de délocalisation et de corrélation e_g-p-t_{2g} et les interactions ferromagnétiques de double corrélation e_g-pσ-pσ'-e_g. Ces divers types d'interactions sont schématisés à la figure 33.

IV - 2 - 2 COUPLAGES MAGNETIQUES ENTRE CHAINES

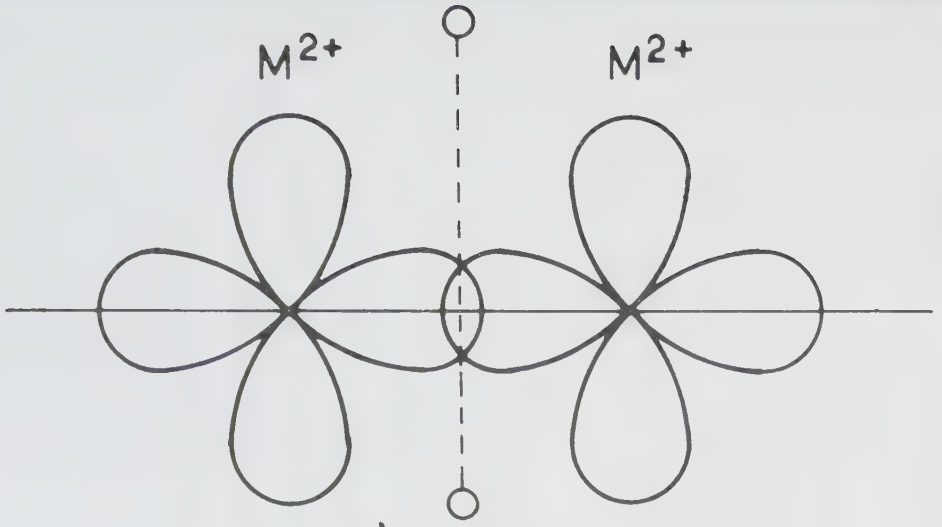
La distance de 5 Å environ qui sépare les ions magnétiques appartenant à deux chaînes voisines dans les directions Ox et Oy exclut toute interaction directe entre les ions M^{2+}. Les couplages magnétiques entre ions M^{2+} dans ces directions se font donc par l'intermédiaire d'octaèdres $\left[WO_6\right]$. Lors de l'étude de perovskites ordonnées Sr_2BWO_6 (B = Co, Ni) G. BLASSE (68) avait conclu à l'existence d'un couplage antiferromagnétique entre ions magnétiques voisins s'établissant par l'intermédiaire d'un octaèdre $\left[WO_6\right]$ qui joue alors globalement le rôle dévolu à l'oxygène dans les interactions de corrélation.

Ces quelques considérations générales permettent de proposer une explication qualitative des structures magnétiques observées dans des composés de structure dérivée de PbO_2 α .

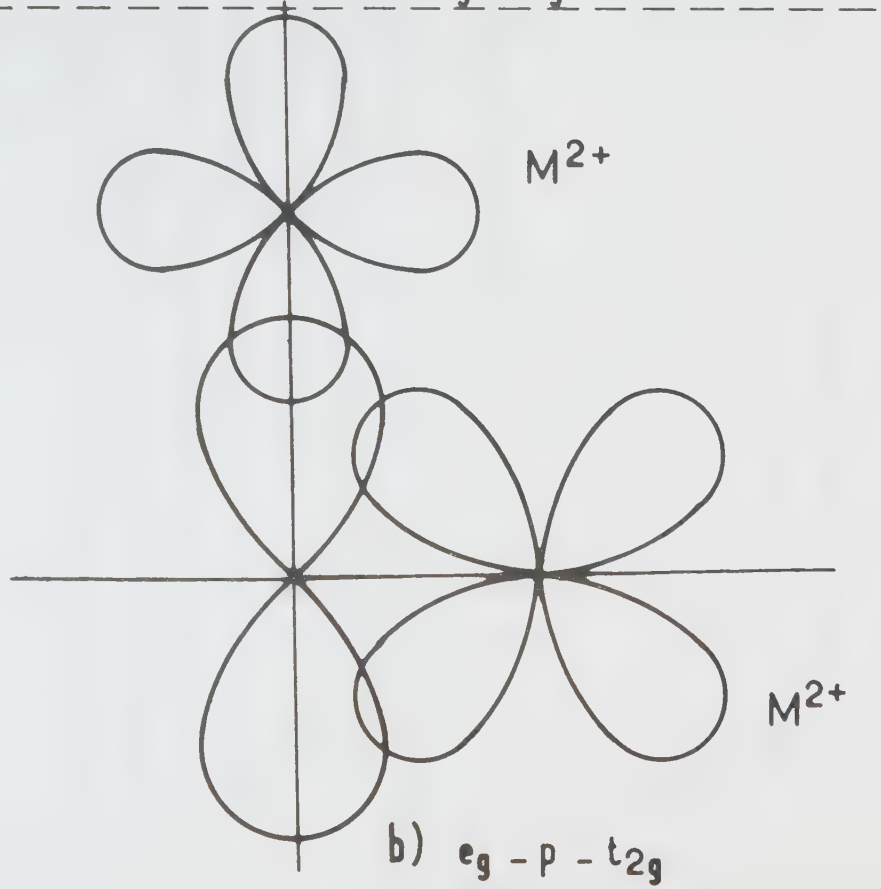
IV - 2 - 3 INTERACTIONS MAGNETIQUES PREPONDERANTES DANS LA STRUCTURE WOLFRAMITE

IV - 2 - 3 - 1 A l'intérieur des chaînes

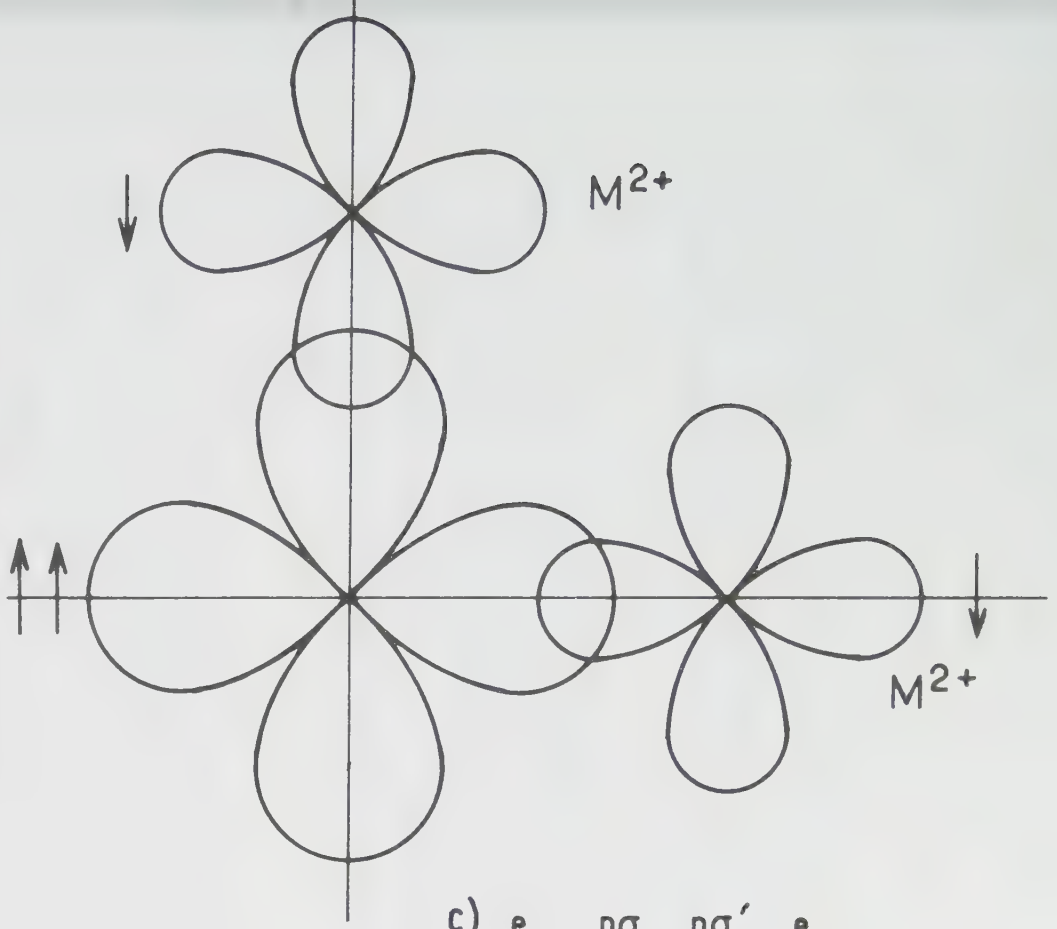
La nature et l'intensité des interactions mises en jeu varient considérablement avec la structure électronique de l'ion de transition et



a) $t_{2g} - t_{2g}$



b) $e_g - p - t_{2g}$



c) $e_g - p\sigma - p\sigma' - e_g$

Interactions entre deux ions M^{2+} premiers voisins dans MWO_4

Fig. 33

même sa nature. Ainsi les phases $FeNbO_4$ et $MnWO_4$, qui possèdent toutes deux la structure wolframite et comportent des ions isoélectroniques, donnent-elles lieu à deux structures magnétiques totalement différentes.

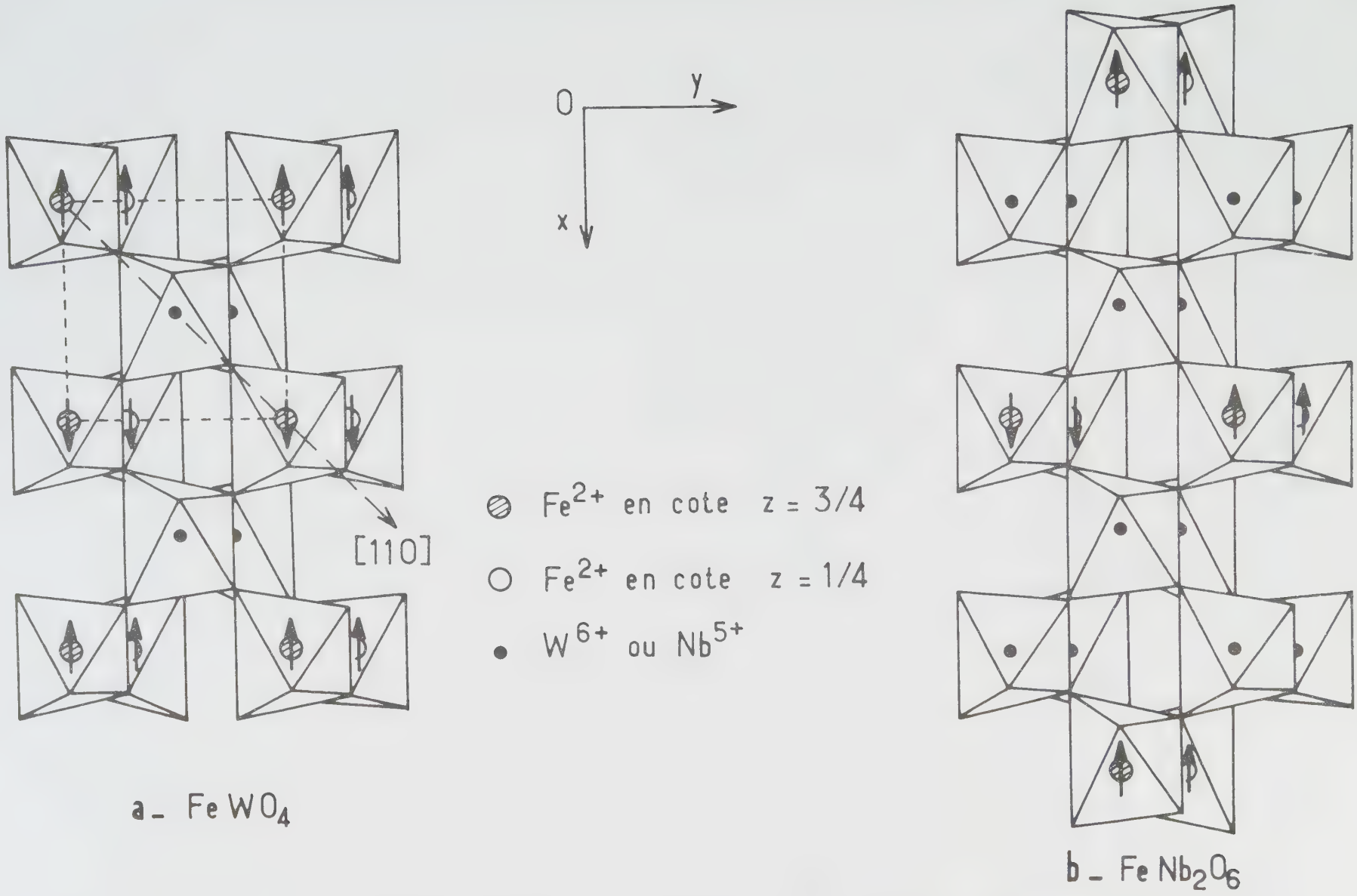
Le couplage ferromagnétique entre ions Fe^{2+}, appartenant à une même chaîne $\left[FeO_4\right]_n$, dans $FeWO_4$ résulte soit d'interactions directes par recouvrement des orbitales t_{2g}, soit d'interactions à 90° t_{2g}-p-e_g par délocalisation et e_g-pσ-pσ'-e_g par double corrélation. Elles sont toutefois concurrencées par les interactions antiferromagnétiques de corrélation e_g-p-t_{2g}.

Le fait pour $FeNbO_4$ de posséder la même structure magnétique que $FeWO_4$ est à première vue surprenant : les interactions directes t_{2g}-t_{2g} et les interactions indirectes e_g-p-t_{2g} entre ions Fe^{3+} sont en effet antiferromagnétiques. Ce résultat suppose que les interactions de double corrélation qui sont ferromagnétiques, bien que généralement faibles, soient ici prépondérantes.

Dans $MnWO_4$, l'existence de couplages alternativement ferromagnétiques et antiferromagnétiques entre deux ions Mn^{2+} proches voisins au sein d'une même chaîne implique que les interactions résultantes entre ces ions sont faibles, puisque leur intensité est comparable mais leur signe différent.

IV - 2 - 3 - 2 Interactions entre chaînes

Une approche dans l'étude des interactions existant entre chaînes peut être envisagée par comparaison des structures magnétiques de $FeWO_4$ (62) et de $FeNb_2O_6$ (69) représentées à la figure 34. La structure columbite, qui caractérise $FeNb_2O_6$, est, comme la structure wolframite, une structure ordonnée de $PbO_2\alpha$. Toutefois l'existence d'un ordre 1-2 entre atomes de fer et de niobium dans la direction Ox n'autorise d'interactions entre chaînes ferromagnétiques $\left[FeO_4\right]_n$ que dans la seule direction Oy.



Structures magnétiques de $FeWO_4$ et de $FeNb_2O_6$

Fig. 34

Dans $FeWO_4$ les chaînes ferromagnétiques $\left[FeO_4\right]_n$ se couplent ferromagnétiquement dans la direction Oy, alors que dans $FeNb_2O_6$ ces mêmes chaînes se couplent antiferromagnétiquement. Les distances entre chaînes sont du même ordre de grandeur - 5,7 Å environ. On peut en déduire là encore que ces interactions sont faibles. La conséquence logique en est que dans $FeWO_4$ le couplage antiferromagnétique entre chaînes par l'intermédiaire d'octaèdres $\left[WO_6\right]$ se fait préférentiellement dans la direction $\left[110\right]$.

La complexité que présente l'ordre des spins dans les diverses phases dont nous venons de considérer les structures magnétiques, illustre la difficulté que peut rencontrer le chercheur à élucider ce type de problème pour les phases dérivées de PbO_2 en l'absence de données obtenues par diffraction de neutrons : plusieurs types d'interactions concurrentielles apparaissent en effet d'une manière générale et le couplage résultant dépend largement de la nature de l'élément de transition.

IV - 3 ETUDE MAGNETIQUE DES PHASES ABW_2O_8 (A = Li, Na ; B = V, Cr, Fe)

Tous les composés étudiés sont antiferromagnétiques à basse température. Les figures 35 et 36 représentent les variations de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. Leurs températures de Néel et de Curie paramagnétique sont consignées au tableau XXXI.

TABLEAU XXXI

		$T_N \pm 2K$	$-\theta_p \pm 5K$	$p_{calc.} \mu_B$	$p_{exp.} \mu_B$
$LiVW_2O_8$	d^2	23	40	2,83	3,05
$LiCrW_2O_8$	d^3	23	42	3,87	3,82
$LiFeW_2O_8$	d^5	24	46	5,92	5,80
$NaVW_2O_8$	d^2	180±20	170	2,83	2,62
$NaCrW_2O_8$	d^3	31	72	3,87	3,98
$NaFeW_2O_8$	d^5	12	20	5,92	5,97

A haute température toutes les phases suivent une loi de Curie-Weiss. Les moments magnétiques expérimentaux reportés au tableau XXXI sont en bon accord avec les moments théoriques calculés dans l'hypothèse de la seule contribution de spin. Ces valeurs ne subissent aucune modification lorsque le lithium est remplacé par le sodium.

IV - 3 - 1 STRUCTURES MAGNETIQUES DES PHASES $NaBW_2O_8$

Les composés $NaBW_2O_8$ dont la structure est de type I sont caractérisés par des chaînes homogènes $[NaO_4]_n$ et $[BO_4]_n$ qui s'ordonnent de manière à former des plans cationiques homogènes perpendiculaires à la direction Ox.

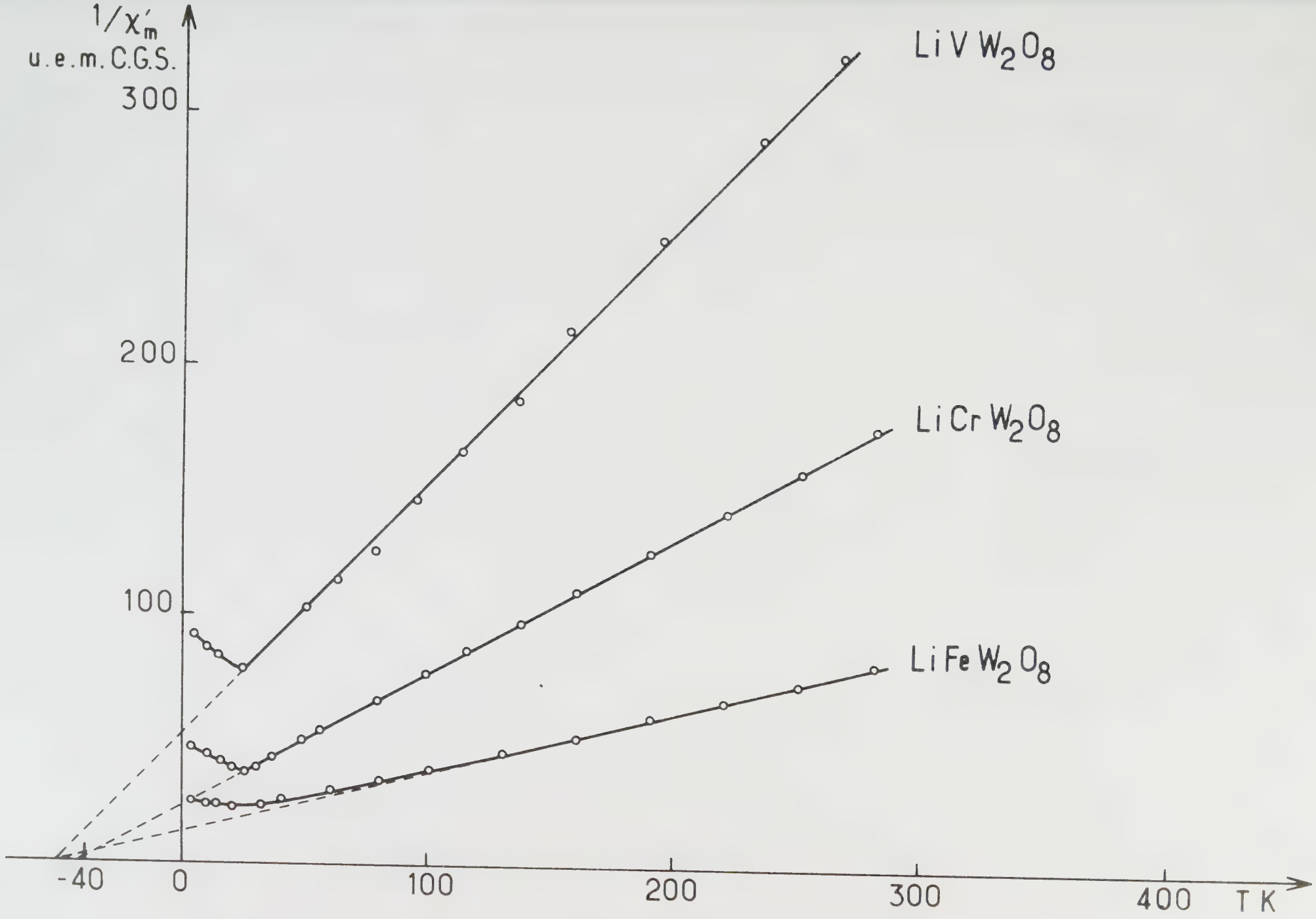

1/χ'm
u.e.m.C.G.S.
300
200
100
LiV W2O8
LiCr W2O8
LiFe W2O8
-40
0
100
200
300
400
T K

Fig. 35

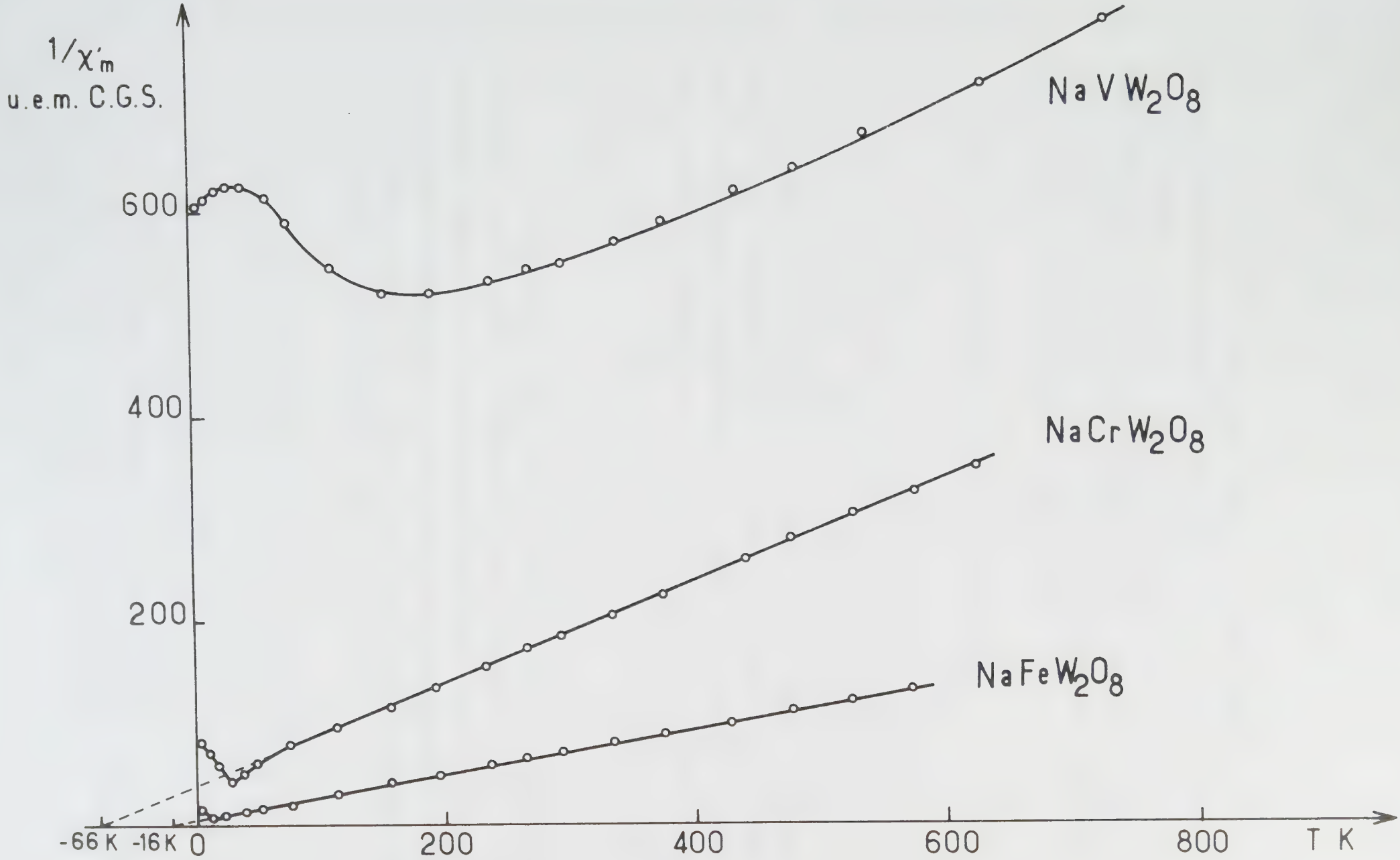

1/χ'm
u.e.m. C.G.S.
600
400
200
NaVW2O8
NaCrW2O8
NaFeW2O8
-66 K
-16 K
0
200
400
600
800
T K

Fig. 36

L'alternance dans cette direction de plans comportant uniquement des ions de transition B^{3+} et des ions alcalins Na^{+} exclut, comme dans la structure columbite, toute interaction magnétique entre plans. Nous considérerons donc uniquement les interactions magnétiques à l'intérieur d'une chaîne, et entre chaînes dans la direction [010], pour tenter d'expliquer le comportement magnétique de ces phases.

IV - 3 - 1 - 1 Structure magnétique de $NaFeW_2O_8$

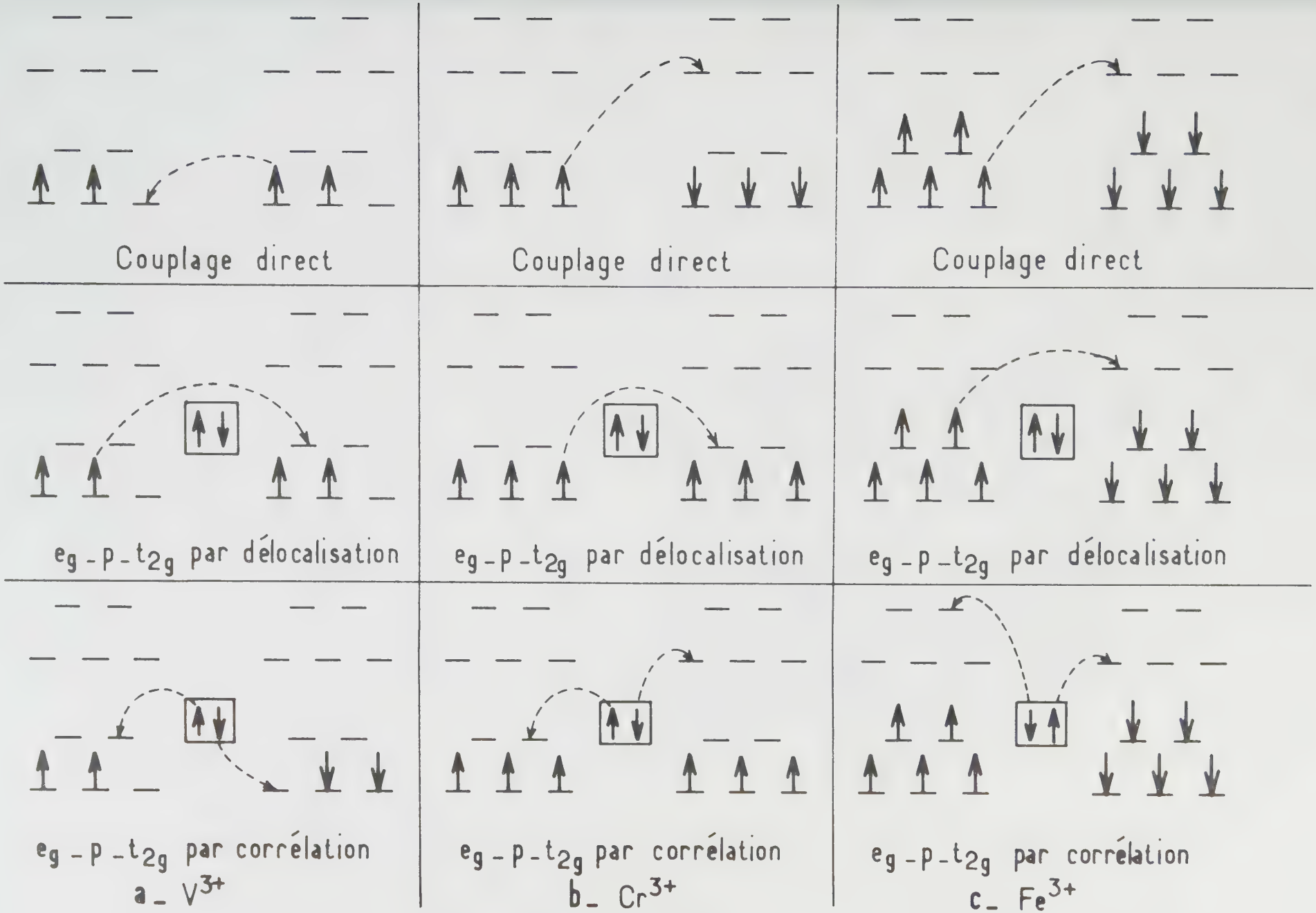
Le fait que la phase $FeNbO_4$ possède une structure magnétique identique à celle de $FeWO_4$ nous autorise à penser que l'existence de chaînes ferromagnétiques résulte de la prépondérance, entre ions Fe^{3+} proches voisins, des interactions ferromagnétiques de double corrélation sur les autres interactions directes et indirectes, représentées à la figure 37, toutes antiferromagnétiques. L'existence de chaînes ferromagnétiques analogues a d'ailleurs été signalée pour d'autres composés du fer trivalent comportant cet arrangement d'octaèdres, par exemples $UFeO_4$(70) et $CaFe_2O_4$ (71).

Nous sommes tentés dans ces conditions d'admettre l'existence de chaînes ferromagnétiques analogues au sein du réseau $NaFeW_2O_8$. Il y a tout lieu de penser dans ces conditions que comme dans $FeNb_2O_6$ les chaînes ferromagnétiques se couplent antiferromagnétiquement dans la direction Oy, par l'intermédiaire ici d'octaèdres $[WO_6]$ (fig. 38). Les points de Néel sont d'ailleurs du même ordre de grandeur.

IV - Structures magnétiques de $NaVW_2O_8$ et de $NaCrW_2O_8$

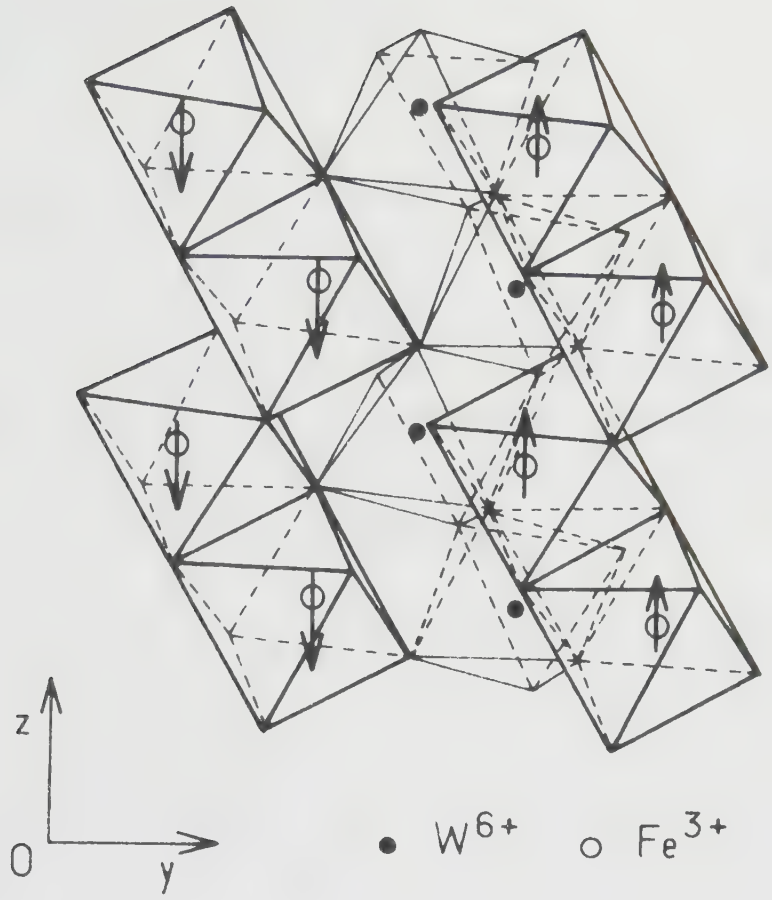
IV - 3 - 1 - 2 - 1 Structure magnétique de $NaCrW_2O_8$

Les structures magnétiques des phases Cr_2WO_6 (72) et $UCrO_4$ (73) qui ont été déterminées par diffraction neutronique sont caractérisées par des couplages antiferromagnétiques entre ions Cr^{3+} situés dans deux octaèdres voisins liés par une arête.



Couplages entre ions B^{3+} proches voisins

Fig. 37



Structure magnétique de $NaFeW_2O_8$

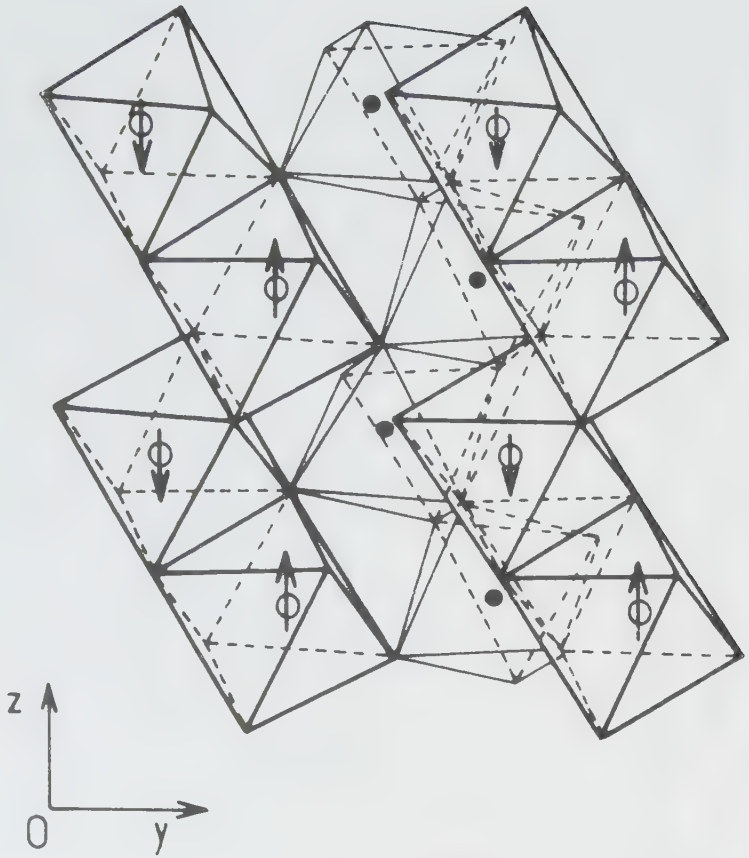
Fig. 38

Un tel couplage résulte de la prépondérance des interactions directes entre ions Cr^{3+} proches voisins sur les interactions ferromagnétiques de délocalisation et de corrélation e_g-p-t_{2g} ainsi que de double corrélation e_g-pσ-pσ'-e_g (fig. 37).

Il est raisonnable d'envisager un tel couplage entre ions Cr^{3+} dans $NaCrW_2O_8$, les chaînes antiferromagnétiques se couplant ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement dans la direction Oy (fig. 39a et 39b). Les distances Cr-Cr notablement plus grandes pour $NaCrW_2O_8$ que pour Cr_2WO_6 -3,16 Å au lieu de 2,95 Å- expliquent l'abaissement de la température de Néel qui passe de 69 K pour Cr_2WO_6 à 31 K pour $NaCrW_2O_8$. La prépondérance des interactions ferromagnétiques est moins marquée au sein des chaînes parallèles à Oz.

IV - 3 - 1 - 2 - 2 Structure magnétique de $NaVW_2O_8$

Le renforcement des interactions directes avec l'extension des orbitales t_{2g}, lorsqu'on passe de Fe^{3+} à V^{3+}, nous incite à émettre l'hypothèse de l'existence d'un couplage ferromagnétique entre ions V^{3+} proches voisins, interactions que seules viennent contrarier les couplages antiferromagnétiques e_g-p-t_{2g} par corrélation (fig. 37). Il semble toutefois que la valeur particulièrement élevée de la température de Néel ne peut s'expliquer par la seule existence d'un couplage antiferromagnétique entre chaînes ferromagnétiques dans la direction Oy. La structure magnétique de $NaVW_2O_8$ semble difficile à prévoir.

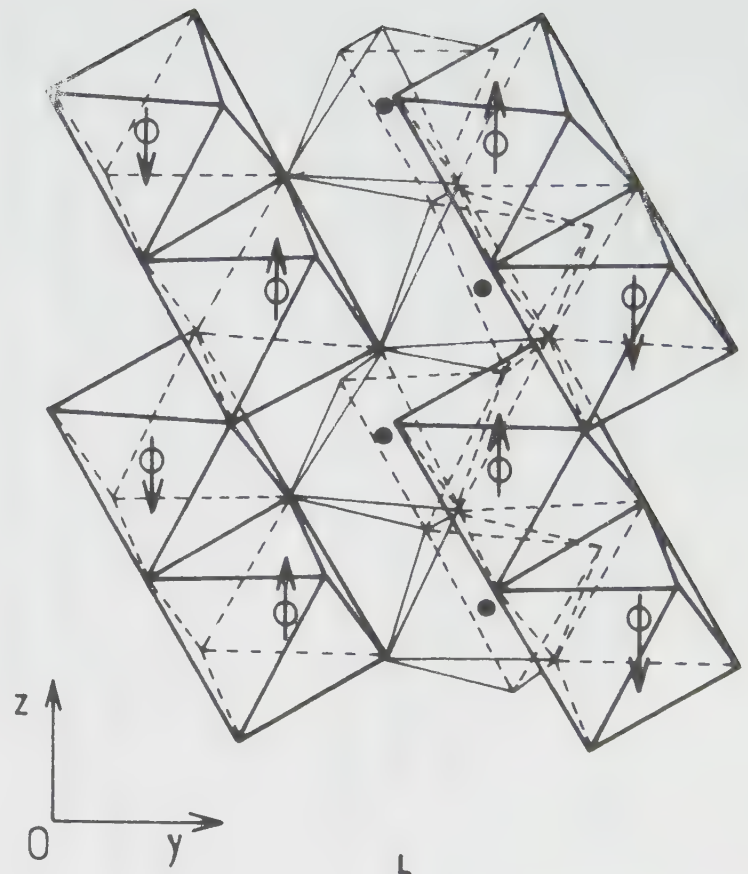


a _

Couplage ferromagnétique dans la direction [010]

○ Cr^{3+}

● W^{6+}



b _

Couplage antiferromagnétique dans la direction [010]

Structures magnétiques de $NaCrW_2O_8$

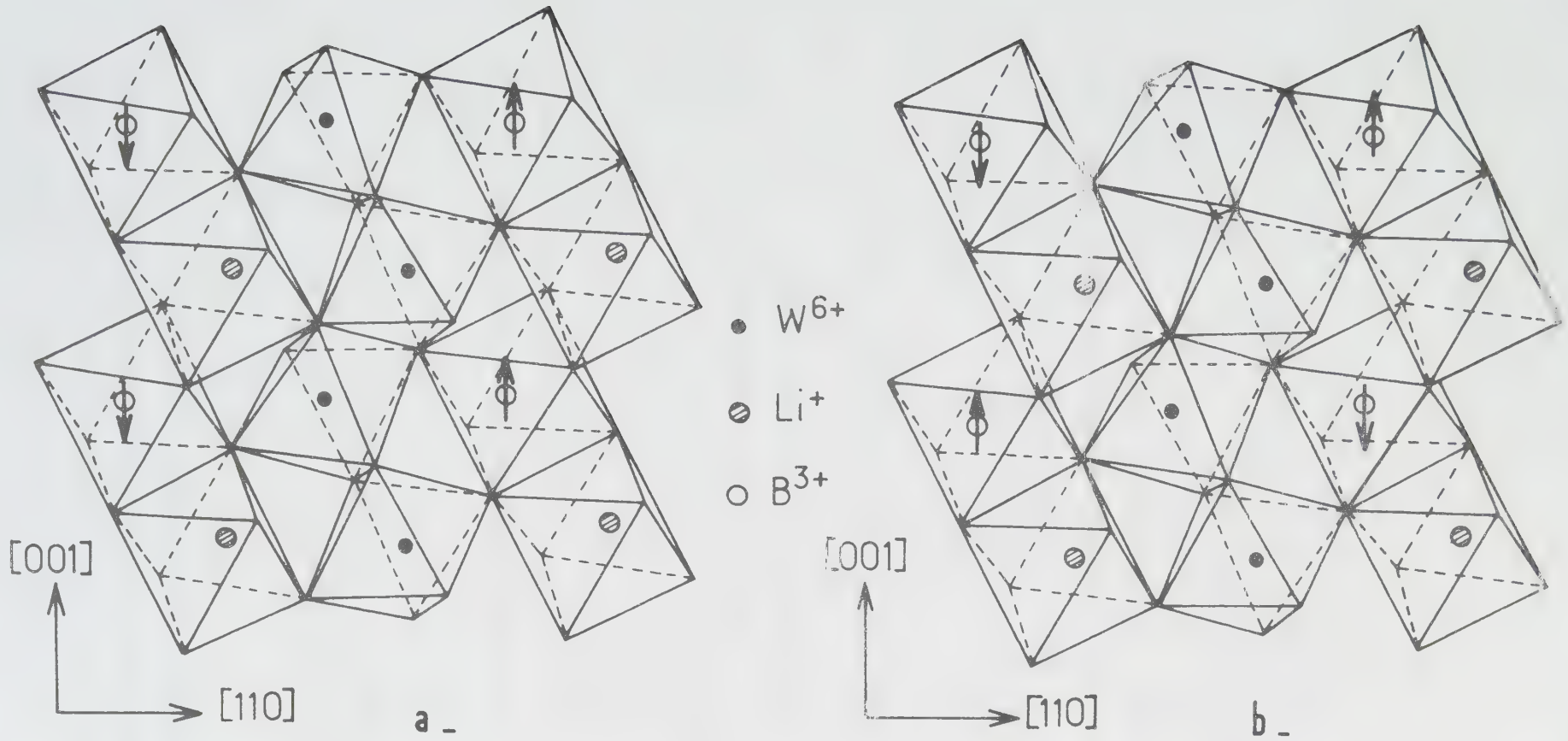
Fig. 39

IV - 3 - 2 STRUCTURE MAGNETIQUE DES PHASES $LiBW_2O_8$

Les phases $LiBW_2O_8$ où B = V, Cr, Fe se caractérisent par l'alternance à haute température d'ions Li^+ et B^{3+} dans les chaînes d'octaèdres oxygénés parallèles à Oz. Ces chaînes à cations alternés s'ordonnent entre elles dans les deux autres directions de l'espace.

En l'absence de toute interaction directe et indirecte à 90° à l'intérieur d'une chaîne, les seules interactions magnétiques possibles entre octaèdres $[BO_6]$ s'effectuent par l'intermédiaire d'un octaèdre $[WO_6]$. L'étude comparative de ce type d'interactions dans les structures columbite de $FeNb_2O_6$ et wolframite de $FeWO_4$ fait ressortir la prédominance d'un couplage antiferromagnétique entre octaèdres $[BO_6]$ liés par un octaèdre $[WO_6]$ dans la direction $[110]$. On peut donc prévoir l'existence d'un couplage analogue au sein des phases $LiBW_2O_8$ (fig. 40a et 40b).

Toutefois les valeurs très voisines des températures de Néel et de Curie paramagnétique des trois phases étudiées contenant du lithium (tableau XXXI) ne peuvent s'expliquer que dans l'hypothèse d'une structure magnétique complexe qu'il est impossible de prévoir avec certitude, les interactions entre ions B^{3+} par l'intermédiaire d'octaèdres $[WO_6]$ étant toutes faibles.



Couplage ferromagnétique dans la direction [001]

Couplage antiferromagnétique dans la direction [001]

Structures magnétiques des phases $LiBW_2O_8$

(direction [110])

Fig. 40

V - CONCLUSIONS

Une étude systématique des phases ABW_2O_8 (A = Li, Na ; B = V, Cr, Fe) nous a permis, sur la base des distributions mises en évidence pour les ions A^+ et B^{3+}, de proposer des structures magnétiques dans le domaine antiferromagnétique. Nous avons dégagé dans la plupart des cas envisagés les interactions prédominantes en tenant compte de la nature des couplages que laissait prévoir la théorie des interactions d'échange et en nous appuyant sur des données antérieures relatives à des phases voisines dont la structure a pu être déterminée par diffraction de neutrons.

Nous avons pu tirer de cette étude les conclusions suivantes :

1°) Les orbitales t_{2g} de deux ions de transition situés dans deux octaèdres voisins situés au sein d'une même chaîne peuvent donner naissance à un couplage direct. Celui-ci s'affaiblit cependant quand on passe du vanadium au chrome et du chrome au fer par suite de la moindre extension des orbitales, il fait place alors aux interactions ferromagnétiques par double corrélation e_g-pσ-pσ'-e_g renforcées ou contrariées, suivant la nature de l'ion, par les interactions indirectes de délocalisation ou de corrélation.

2°) Des couplages antiferromagnétiques s'établissent entre ions B^{3+} de même cote situés dans des chaînes différentes par l'intermédiaire d'octaèdres $\left[WO_6\right]$.

Il ne nous a pas paru possible de tirer des conclusions plus précises en particulier quant à la nature des couplages résultants au sein de chaque phase. Ce travail débouche de toute évidence sur une étude par diffraction de neutrons à basse température.

CONCLUSIONS GENERALES

Dans le but de mieux connaître les liaisons mises en jeu dans les tungstates mixtes dans lesquels le tungstène est en coordinence octaédrique, nous avons utilisé divers mécanismes substitutionnels conduisant à l'introduction d'ions trivalents dans le réseau d'octaèdres oxygénés. Nous avons été amené ainsi à étudier plus particulièrement deux grand types de structures :

- les structures dont l'arrangement oxygéné dérive de celui de la perovskite.

- les structures de type wolframite.

Dans le cas des structures dont le réseau oxygéné se rattache à celui de ReO_3, l'introduction d'ions trivalents dans le réseau octaédrique est compensée par l'insertion d'ions monovalents ou terre rare dans des cavités de grande taille. Dans l'un et l'autre cas il se produit un réarrangement du réseau oxygéné dont la nature dépend du taux de substitution :

1°) Pour un taux de substitution x = 0, 167 le réarrangement conduit à une structure pyrochlore. L'étude structurale des phases $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl ; B = Al, V, Cr, Fe, Ga) a permis de localiser les ions A^+ dans les sites 8(b). Les composés du potassium forment des hydrates $KB_{1/3}W_{5/3}O_6$, xH_2O (B = Al, V, Cr, Fe) dont le taux d'hydratation varie avec la nature de l'ion trivalent et les conditions expérimentales. L'étude structurale a permis de localiser les ions K^+ et les molécules d'eau dans les sites 16(d) de la structure pyrochlore et de justifier ainsi la formation d'hydrates dans le cas du potassium.

2°) Pour un taux de substitution voisin de x = 0,25, ce réarrangement conduit à une structure "bronze hexagonal de tungstène". L'étude de la phase $Na_\alpha (CrO)_\beta (Cr_xW_{1-x})O_3$ donne un nouvel exemple d'insertion d'ions oxygène dans les tunnels à section hexagonale ; il semble que les ions oxygène insérés forment des sites tétraédriques, occupés par du chrome hexavalent, avec ceux qui délimitent les tunnels.

3°) Lorsque le taux de substitution x devient égal à 0,50 et que la compensation de charges résulte d'ions terre rare, nous obtenons des phases $LnBWO_6$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ; B = V, Cr) de structure dérivée de celle de l'aeschynite $CaTa_2O_6$.

Dans tous les cas la distribution des ions W^{6+} et B^{3+} s'effectue de manière à conférer à la structure une énergie de réseau maximale. Il en résulte une distribution statistique des ions W^{6+} et B^{3+} dans les réseaux des structures "bronze hexagonal" et pyrochlore. En revanche dans la structure aeschynite, pour laquelle le taux de subtitution est de 50 %, il s'établit un ordre W^{6+} - B^{3+} qui stabilise le réseau.

Dans une seconde partie nous avons étudié la substitution des ions Fe^{2+} dans la wolframite $FeWO_4$ par des ions trivalents B^{3+} couplés avec des ions Li^+ ou Na^+. Les diverses distributions observées pour les ions A^+ et B^{3+} que nous avons étudiées de manière détaillée sont liées à la différence de taille existant entre ions B^{3+} et ions alcalins. L'arrangement covalent tungstène-oxygène en chaînes $\left[WO_4\right]_n$ est conservé, de sorte que les différences d'énergie ne résultent que de la nature de l'ordre B^{3+} - A^+, dont l'influence est d'autant plus sensible.

L'étude magnétique des phases ABW_2O_8 (A = Li, Na ; B = V, Cr, Fe) révèle un comportement antiferromagnétique à basse température. Nous nous sommes efforcés de dégager les couplages responsables. Il s'est avéré difficile en fait de préciser pour chaque phase le rôle joué par les diverses interactions concernées. En l'absence de données de diffraction de neutrons à basse température, nous en étions réduits à proposer les structures magnétiques qui nous paraissaient les plus probables. La diversité des hypothèses formulées dans ce dernier chapitre illustre la complexité des problèmes de liaisons chimiques dans de tels types de phases.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. GALASSO, L. KATZ et R. WARD
J. Am. Chem. Soc. 81, 5898, 1959

(2) F. GALASSO et W. DARBY
The Journal of Phys. Chem. 8, 1253, 1963

(3) A. DESCHANVRES, M. FREY, B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU
Bull. Soc. Chim. 9, 3519, 1968

(4) A. DESCHANVRES, C. MICHEL et B. RAVEAU
Bull. Soc. Chim. 12, 4805, 1968

(5) B. DARRIET
Thèse Université de Bordeaux I, 1972

(6) M. H. FRANCOMBE
Acta Cryst. 9, 683, 1956

(7) G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE et B. A. SCOTT
Bull. Am. Phys. Soc. 112, 1078, 1967

(8) J. RAVEZ, J. P. BUDIN et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem. 5, 239, 1972

(9) R. DE PAPE
C. R. Acad. Sc. 260, 4527, 1965

(10) R. DE PAPE, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER
C. R. Acad. Sc. 266, 803, 1968

(11) A. COHEN
Thèse de 3e cycle Université de Bordeaux 1969

(12) J. P. DOUMERC et M. POUCHARD
C. R. Acad. Sc. 270, 547, 1970

(13) A. CARPY et J. GALY
Acta Chem. Scand. 25, 1918, 1971

(14) B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU
C. R. Acad. Sc. 266, 540, 1968

(15) M. HERVIEU et B. RAVEAU
C. R. Acad. Sc. 271, 1568, 1970

(16) L. L. Y. CHANG
Mineral. Mag. 36, 436, 1967

(17) N. N. BUJUEV et V. K. TROUNOV
J. Neorg. Khim. 1, 261, 1971

(18) H. CID-DRESDNER et C. ESCOBAR
Z. Kristall. 127, 61, 1968

(19) H. J. STURDIVANT
Z. Kristallogr. Mineralog. u. Petrogr. 75, 88, 1930

(20) J. GALY, G. MEUNIER, J. SENEGAS et P. HAGENMULLER
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2403, 1971

(21) G. BLASSE
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1122, 1966

(22) C. D. WHISTON et A. J. SMITH
Acta Cryst. 23, 82, 1967

(23) A. I. KOMKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR 126, 643, 1959

(24) L. PAULING
Nature of the chemical Bond,
Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960

(25) G. BLASSE
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1191, 1964

(26) L. H. AHRENS
Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155, 1952

(27) G. BLASSE
Z. anorg. allg. Chem. 345, 222, 1966

(28) P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA
Kristallografyia 15, 294, 1970

(29) P. V. KLEVTSOV, A. V. DEMENEV et R. F. KLEVTSOVA
Kristallografyia 16, 520, 1971

(30) P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA
J. Solid State Chem. 2, 278, 1970

(31) E. JÄNECKE
Zeit. anorg. chem. 51, 132, 1906

(32) H. BRUSSET, F. MADAULE-AUBRY, B. BLANCK, J. P. GLAZIOU et J. P. LAUDE
Canad. J. Chem. 49, 3700, 1971

(33) V. N. KARPOV, E. Ya. RODE et O. V. SOROKINA
Russ. J. Inorg. Chem. 16, 919, 1971

(34) J. Y. BARRAUD
Thèse de 3e cycle Bordeaux 1970

(35) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet C. N. R. S. n° 72 118, 1966

(36) R. SABATIER et G. BAUD
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 873, 1972

(37) C. MICHEL et B. RAVEAU
C. R. Acad. Sc. 268, 323, 1969

(38) A. SLEIGHT
Inorg. Chem. 7, 1704, 1968

(39) J. PANNETIER et J. LUCAS
Mat. Res. Bull. 5 797, 1970

(40) F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKI
Phys. Rev. 98, 903, 1955

(41) A. MAGNELI
Acta Chem. Scand. 7, 315, 1953

(42) B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull. 6, 1305, 1971

(43) D. BABEL
Z. anorg. allg. Chem. 387, 161, 1972

(44) G. ORY, J. L. FOURQUET, C. JACOBONI, J. P. MIRANDAY et R. DE PAPE
C. R. Acad. Sc. 273, 747, 1971

(45) D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN
Z. Naturforschg 22b, 1219, 1967

(46) A. W. SLEIGHT
Acta Chem. Scand. 20, 1102, 1966

(47) N. C. STEPHENSON
Acta Cryst. B24, 637, 1968

(48) J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Revue de Chimie Minérale 9, 381, 1972

(49) D. G. CRAIG et N. C. STEPHENSON
J. Solid State Chem. 3, 89, 1971

(50) E. BANKS et A. GOLDSTEIN
Inorg. Chem. 7, 966, 1968

(51) L. G. VAN UITERT, H. J. LEVINSTEIN J. J. RUBIN, C. D. CAPIO, E. F. DEAR BORN et W. A. BONNER
Mat. Res. Bull. 3, 47, 1968

(52) A. DESCHANVRES, L. LEPARMENTIER et B. RAVEAU
Bull. Soc. Chim. 10, 3459, 1971

(53) N. G. BATALIYEVA et Ya. A. PYATENKO
Kristallografyia 16, 905, 1971

(54) L. JAHNBERG
Acta Chem. Scand. 71, 2458, 1963

(55) D. FAUQUIER et M. GASPERIN
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 93, 258, 1970

(56) V. I. SPITSYN et V. K. TROUNOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR 185, 854, 1969

(57) Ya. A. VELIKODNIY, V. K. TROUNOV et L. M. KOVBA
Vestn. Mosk. Univ. Khim. 4, 101, 1968

(58) R. F. KLEVTSOVA et N. V. BELOV
Kristallografyia 15, 43, 1970

(59) J. B. GOODENOUGH
Czech. J. Phys. B17, 304, 1967

(60) A. CASALOT
Thèse de Doctorat Bordeaux 1968

(61) P. POIX
C. R. Acad. Sc. 268, 1139, 1969

(62) D. ULKU
Z. Kristall. 124, 192, 1967

(63) H. DACHS, H. WEITZEL et E. STOLL
Solid State Commun. 4, 473, 1966

(64) H. DACHS, E. STOLL et H. WEITZEL
Z. Kristall. 125, 120, 1967

(65) H. WEITZEL
Solid State Commun. 8, 2071, 1970

(66) R. D. SHAPOVALOVA, V. I. BELOVA, A. V. ZALESSKII et Ya. I. GERASIMOV
Russ. J. Phys. Chem. 35, 1340, 1961

(67) L. G. VAN UITERT, R. C. SHERWOOD, H. J. WILLIAMS, J. J. RUBIN et W. A. BONNER
J. Phys. Chem. Solids 25, 1447, 1964

(68) G. BLASSE
Proceedings of the International Conférence on Magnétism Nottingham 1963

(69) H. WEITZEL
Z. anorg. allg. Chem. 380, 119, 1971

(70) M. BACMANN, E. F. BERTAUT et A. BLAISE
C. R. Acad. Sc. 266, 45, 1968

(71) E. F. BERTAUT, J. CHAPPERT, A. APOSTOLOV et V. SEMENOV
Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. 89, 206, 1966

(72) M. C. MONTMORY, E. F. BERTAUT et P. MOLLARD
Solid State Commun. 4, 249, 1966

(73) M. BACMANN, E. F. BERTAUT et G. BASSI
Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. 8, 214, 1965.

ANNEXE

Dépouillement et indexation des spectres X des différentes phases préparées.

Tableaux I à IV : $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$
(A = K, Rb, Cs, Tl ; B = Al, V, Cr, Fe, Ga)

Tableau V : $KB_{1/3}W_{5/3}O_6, xH_2O$
(B = Al, V, Cr, Fe)

Tableau VI : $Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$

Tableaux VII à XIX : $LnVWO_6$
(Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Tableaux XX à XXVII : $LnCrWO_6$
(Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

Tableaux XXVIII à LI: Phases ABW_2O_8 appartenant au type I

Tableau XXVIII	$LiGaW_2O_8$
Tableaux XXIX à XXXIV	$NaBW_2O_8$ (B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In)
Tableaux XXXV à XL	$LiLnW_2O_8\alpha$ (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)
Tableaux XLI à XLVIII	$LiLnW_2O_8\beta$ (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Tm, Yb, Lu)
Tableaux XLIX à LI	$LiLnW_2O_8\gamma$ (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)

Tableaux LII à LVI : Phases ABW_2O_8 appartenant au type II
$LiBW_2O_8$ (B = Sc, V, Cr, Fe, In).

TABLEAU I

	$KAl_{1/3}W_{5/3}O_6$		$KV_{1/3}W_{5/3}O_6$		$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$		$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/Io	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 1	5,85	100	5,90	90	5,88	100	5,90	100
1 1 3	3,05	90	3,07	100	3,07	100	3,08	100
2 2 2	2,926	80	2,951	90	2,940	85	2,947	90
0 0 4	2,533	15	2,554	15	2,546	15	2,553	15
1 3 3	2,323	10	2,344	15	2,337	15	2,342	15
3 3 3 1 1 5	1,949	20	1,965	30	1,960	35	1,966	35
0 4 4	1,791	20	1,806	45	1,800	50	1,807	50
1 3 5	1,712	15	1,725	35	1,722	35	1,727	35
3 3 5	1,552	10	1,560	10	1,555	15	1,559	15
2 2 6	1,528	30	1,542	35	1,537	40	1,540	40
4 4 4	1,463	5	1,476	15	1,472	15	1,476	15
1 5 5 1 1 7	1,420	20	1,434	20	1,429	20	1,432	20
3 5 5 1 3 7	1,321	10	1,333	10	1,329	15	1,331	15
0 0 8	1,268	<5	1,279	<5	1,275	<5	1,278	5
5 5 5 1 5 7	1,171	<5	1,182	5	1,178	5	1,182	5
2 6 6	1,163	10	1,175	10	1,170	10	1,173	10
0 4 8	1,134	5	1,144	10	1,140	10	1,143	10
3 5 7 1 1 9	1,113	5	1,122	5	1,119	5	1,122	5
1 3 9	1,063	5	1,073	5	1,069	5	1,074	5
4 4 8	1,035	<5	1,045	10	1,041	10	1,044	10
5 5 7 1 7 7 3 3 9	1,019	5	1,030	5	1,025	5	1,029	5

TABLEAU II

	$RbAl_{1/3}W_{5/3}O_6$		$RbV_{1/3}W_{5/3}O_6$		$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$		$RbFe_{1/3}W_{5/3}O_6$		$RbGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 1	5,85	60	5,90	60	5,89	65	5,90	70	5,88	70
0 2 2	3,58	10	3,61	10	3,60	10	3,60	10	3,59	10
1 1 3	3,06	100	3,08	100	3,07	100	3,08	100	3,07	100
2 2 2	2,927	75	2,951	65	2,944	65	2,950	75	2,941	60
0 0 4	2,534	15	2,553	10	2,548	10	2,554	10	2,545	10
1 3 3	2,325	5	2,342	5	2,337	5	2,343	5	2,335	5
3 3 3 1 1 5	1,950	35	1,965	30	1,961	30	1,966	25	1,959	30
0 4 4	1,792	25	1,808	30	1,802	30	1,807	30	1,801	35
1 3 5	1,714	10	1,729	10	1,723	10	1,727	10	1,722	10
0 2 6	1,602	<5	1,616	<5	1,612	<5	1,615	<5	1,610	<5
3 3 5	1,546	10	1,556	10	1,555	10	1,559	10	1,554	15
2 2 6	1,530	15	1,540	20	1,537	20	1,541	15	1,536	15
4 4 4	1,464	<5	1,479	<5	1,472	<5	1,476	<5	1,471	<5
1 5 5 1 1 7	1,421	<5	1,434	<5	1,438	<5	1,432	<5	1,427	<5
3 5 5 1 3 7	1,322	10	1,336	10	1,329	10	1,332	10	1,328	10
0 0 8	1,269	5	1,281	5	1,276	5	1,279	5	1,275	5
5 5 5 1 5 7	1,172	10	1,182	10	1,178	10	1,181	10	1,177	10
2 6 6	1,164	5	1,175	10	1,170	10	1,173	10	1,169	10
0 4 8	1,134	5	1,143	5	1,141	5	1,143	5	1,140	5
3 5 7 1 1 9	1,114	<5	1,125	<5	1,120	<5	1,122	<5	1,119	<5
1 3 9	1,064	<5	1,074	<5	1,070	<5	1,072	<5	1,069	<5
4 4 8	1,036	<5	1,045	<5	1,041	<5	1,043	<5	1,040	<5

TABLEAU III

	$CsAl_{1/3}W_{5/3}O_6$		$CsV_{1/3}W_{5/3}O_6$		$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$		$CsFe_{1/3}W_{5/3}O_6$		$CsGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 1	5,86	30	5,92	25	5,90	25	5,92	30	5,89	20
0 2 2	3,58	20	3,62	20	3,61	20	3,62	20	3,60	25
1 1 3	3,06	100	3,10	100	3,08	100	3,09	100	3,07	100
2 2 2	2,931	45	2,961	60	2,953	50	2,960	55	2,945	55
0 0 4	2,537	10	2,563	5	2,556	5	2,563	5	2,549	5
1 3 3	2,328	<5	2,351	<5	2,345	<5	2,351	<5	2,339	<5
2 2 4	2,071	5	2,093	5	2,086	5	2,091	5	2,080	5
3 3 3 1 1 5	1,952	20	1,970	20	1,967	30	1,972	30	1,962	30
0 4 4	1,795	20	1,813	25	1,808	35	1,812	35	1,803	30
1 3 5	1,716	5	1,733	5	1,728	<5	1,733	<5	1,723	<5
0 2 6	1,606	5	1,623	5	1,617	5	1,622	5	1,613	5
3 3 5	1,548	10	1,565	10	1,560	12	1,564	15	1,556	15
2 2 6	1,531	10	1,546	15	1,543	15	1,546	15	1,538	20
4 4 4	1,466	5	1,482	5	1,477	5	1,481	5	1,473	5
1 5 5 1 1 7	1,422	5	1,435	5	1,433	5	1,436	5	1,429	5
2 4 6	1,358	5	1,374	5	1,368	5	1,372	5	1,365	5
3 5 5 1 3 7	1,323	15	1,335	20	1,333	15	1,336	15	1,330	15
0 0 8	1,270	10	1,284	10	1,280	10	1,283	10	1,277	10
2 2 8 0 6 6	1,198	<5	1,212	<5	1,207	<5	1,210	<5	1,203	<5
5 5 5 1 5 7	1,173	10	1,187	10	1,182	10	1,185	10	1,179	10
2 6 6	1,166	5	1,176	10	1,174	10	1,177	10	1,171	10
0 4 8	1,136	5	1,148	5	1,144	5	1,147	5	1,141	5

TABLEAU IV

	$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$		$TlFe_{1/3}W_{5/3}O_6$		$TlGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 1	5,89	7	5,90	10	5,88	5
0 2 2	3,61	25	3,62	25	3,60	30
1 1 3	3,07	100	3,08	100	3,07	100
2 2 2	2,944	43	2,952	45	2,942	40
0 0 4	2,548	<5	2,556	<5	2,546	<5
2 2 4	2,081	7	2,087	<5	2,080	5
3 3 3 1 1 5	1,961	22	1,967	25	1,959	25
0 4 4	1,801	25	1,806	25	1,801	30
1 3 5	1,722	<5	1,729	5	1,722	<5
0 2 6	1,612	7	1,617	<5	1,611	<5
3 3 5	1,554	9	1,560	10	1,554	10
2 2 6	1,538	14	1,543	20	1,536	15
4 4 4	1,472	<5	1,478	<5	1,471	<5
1 5 5 1 1 7	1,428	<5	1,434	<5	1,427	<5
2 4 6	1,364	<5	1,368	<5	1,363	<5
3 5 5 1 3 7	1,329	10	1,333	10	1,328	15
0 0 8	1,276	10	1,280	10	1,275	10
5 5 5 1 5 7	1,179	15	1,182	15	1,178	15
2 6 6	1,171	10	1,174	10	1,170	10
0 4 8	1,141	5	1,145	5	1,140	5
3 5 7 1 1 9	1,120	5	1,123	5	1,119	5
1 3 9	1,070	<5	1,073	<5	1,069	<5

TABLEAU V

	$KAl_{1/3}W_{5/3}O_6, 0{,}58\,H_2O$		$KV_{1/3}W_{5/3}O_6, 0{,}43\,H_2O$		$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6, 0{,}83\,H_2O$		$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6, H_2O$	
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 1	5,90	100	5,95	80	5,96	95	6,00	100
1 1 3	3,08	85	3,10	60	3,11	65	3,13	90
2 2 2	2,955	70	2,975	100	2,978	100	3,00	90
0 0 4	2,558	15	2,575	25	2,579	30	2,595	25
1 3 3	2,347	10	2,365	10	2,367	13	2,380	15
3 3 3 1 1 5	1,968	20	1,983	20	1,985	20	1,997	25
0 4 4	1,808	20	1,822	30	1,823	37	1,834	40
1 3 5	1,730	15	1,740	20	1,744	23	1,752	20
3 3 5	1,561	10	1,572	8	1,573	12	1,582	10
2 2 6	1,543	30	1,553	25	1,556	38	1,564	30
4 4 4	1,477	5	1,488	10	1,490	15	1,497	15
1 5 5 1 1 7	1,433	20	1,443	20	1,444	20	1,454	20
3 5 5 1 3 7	1,333	10	1,341	15	1,344	15	1,352	15
0 0 8	1,279	<5	1,289	5	1,290	5	1,299	5
5 5 5 1 5 7	1,182	<5	1,190	5	1,192	5	1,199	5
2 6 6	1,174	10	1,182	10	1,183	10	1,192	10
0 4 8	1,144	5	1,152	10	1,154	10	1,161	10
3 5 7 1 1 9	1,123	5	1,130	5	1,133	5	1,140	5
1 3 9	1,072	5	1,081	5	1,082	5	1,089	5
4 4 8	1,045	<5	1,052	10	1,054	10	1,060	10
5 5 7 1 7 7 3 3 9	1,028	10	1,036	5	1,038	5	1,043	5

TABLEAU VI

$Na_{0,20}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,145}$			
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	6,388	6,40	42
0 0 1	3,867	3,87	57
1 1 0	3,688	3,69	18
1 0 1	3,308	3,31	15
2 0 0	3,194	3,20	100
1 1 1	2,669	2,670	9
2 0 1	2,463	2,463	50
2 1 0	2,415	2,415	2
3 0 0	2,129	2,130	4
2 1 1	2,048	2,045	2
0 0 2	1,933	1,933	9
3 0 1	1,865	1,866	4
0 1 2	1,851	1,844	22
2 2 0	1,844		
3 1 0	1,772	1,772	5
1 1 2	1,712	1,714	2
2 2 1	1,665	1,665	15
2 0 2	1,654	1,654	16
3 1 1	1,611	1,609	4
4 0 0	1,597	1,597	10

TABLEAU VII

$YVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_o
2 0 0	5,497	5,51	<5	3 1 2	2,029		
1 0 1	4,678	4,68	15	4 2 1	2,023	2,027	10
2 1 0	4,398	4,40	50	5 0 1	2,023		
0 1 1	4,224	4,23	10	2 2 2	1,972	1,971	12
1 1 1	3,943	3,94	55	5 1 1	1,950	1,951	12
2 0 1	3,766	3,77	15	4 0 2	1,883	1,884	8
0 2 0	3,665	3,67	30	0 4 0	1,832		
2 2 0	3,049	3,05	20	6 0 0	1,832	1,832	25
3 0 1	2,990	2,990	90	3 2 2	1,830		
1 2 1	2,885	2,884	100	4 3 0	1,826	1,826	20
3 1 1	2,768	2,768	10	4 1 2	1,824		
4 0 0	2,749	2,749	10	6 1 0	1,778	1,778	5
2 2 1	2,626	2,625	10	1 3 2	1,753	1,753	<5
0 0 2	2,584	2,583	20	2 4 0	1,738	1,739	<5
4 1 0	2,574			6 0 1	1,727	1,728	<5
1 0 2	2,516	2,518	5	4 3 1	1,722	1,722	<5
4 0 1	2,427	2,429	5	1 4 1	1,706	1,706	<5
1 1 2	2,380	2,382	<5	2 3 2	1,689	1,689	5
3 2 1	2,317	2,317	15	0 1 3	1,677		
2 3 0	2,233	2,232	15	4 2 2	1,675	1,675	20
2 1 2	2,228			5 0 2	1,675		
0 3 1	2,209	2,210	5	2 0 3	1,644	1,644	5
4 2 0	2,199	2,199	15	6 2 0	1,639	1,639	5
1 3 1	2,166	2,166	10	6 2 1	1,562	1,561	25
3 0 2	2,112	2,113	10	3 4 1	1,562		
0 2 2	2,112			3 0 3	1,559	1,558	20
1 2 2	2,074	2,074	5	5 3 1	1,558		
				1 2 3	1,544	1,543	5

TABLEAU VIII

$PrVWO_6$									
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o		h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,497	5,49	15		5 0 1	2,033	2,033	< 5
1 0 1	4,808	4,81	< 5		2 2 2	2,020	2,022	15
2 1 0	4,424	4,42	40		5 1 1	1,962	1,962	15
0 1 1	4,345	4,34	10		3 3 1	1,920	1,918	8
1 1 1	4,041	4,04	50		4 0 2	1,916		
2 0 1	3,833	3,83	8		0 4 0	1,864	1,864	15
0 2 0	3,728	3,73	10		4 3 0	1,843	1,844	5
2 1 1	3,409	3,41	5		6 0 0	1,832	1,833	< 5
2 2 0	3,085	3,08	30		1 3 2	1,796	1,797	< 5
3 0 1	3,023	3,02	80		6 1 0	1,779	1,779	5
1 2 1	2,946	2,945	100		2 4 0	1,765	1,763	< 5
3 1 1	2,801	2,801	15		0 1 3	1,733	1,734	7
4 0 0	2,748	2,749	5		6 0 1	1,733		
0 0 2	2,673	2,675	30		2 3 2	1,728	1,729	10
2 2 1	2,672				4 2 2	1,704	1,705	15
1 0 2	2,598	2,597	10		5 1 2	1,656	1,654	< 5
4 1 0	2,579	2,578	10		2 1 3	1,653		
1 1 2	2,453	2,443	7		3 3 2	1,630	1,631	< 5
4 0 1	2,444				3 0 3	1,603	1,604	5
3 2 1	2,348	2,347	< 5		1 2 3	1,591	1,592	8
2 1 2	2,288	2,288	10		3 4 1	1,587	1,587	20
2 3 0	2,265	2,265	7		5 3 1	1,574	1,574	7
0 3 1	2,254	2,256	7		6 2 1	1,572		
4 2 0	2,212	2,210	15		5 2 2	1,545	1,545	15
1 3 1	2,208				2 2 3	1,543		
3 0 2	2,160	2,160	7		4 4 0	1,543		
1 2 2	2,131	2,132	< 5		0 4 2	1,529	1,530	7
3 1 2	2,074	2,074	8		7 0 1	1,507	1,507	7

TABLEAU IX

$NdVWO_6$							
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,495	5,49	10	3 1 2	2,069	2,069	5
1 0 1	4,793	4,79	<5	5 0 1	2,032	2,033	<5
2 1 0	4,421	4,42	50	2 2 2	2,015	2,014	15
0 1 1	4,332	4,32	10	5 1 1	1,960	1,961	15
1 1 1	4,030	4,03	40	3 3 1	1,917	1,913	5
2 0 1	3,825	3,83	5	4 0 2	1,912		
0 2 0	3,722	3,72	10	3 2 2	1,864	1,861	15
2 1 1	3,402	3,40	<5	0 4 0	1,861		
2 2 0	3,082	3,08	30	4 3 0	1,842	1,842	5
3 0 1	3,018	3,02	80	1 3 2	1,791	1,791	<5
1 2 1	2,940	2,940	100	6 1 0	1,779	1,779	<5
3 1 1	2,797	2,798	15	0 1 3	1,727	1,724	5
4 0 0	2,747	2,745	<5	2 3 2	1,724		
2 2 1	2,668	2,663	30	4 2 2	1,701	1,701	15
0 0 2	2,663			2 0 3	1,690	1,689	<5
1 0 2	2,588	2,580	10	6 2 0	1,643	1,644	<5
4 1 0	2,577			3 3 2	1,627	1,628	<5
1 1 2	2,445	2,443	10	3 0 3	1,598	1,597	<5
4 0 1	2,442			1 2 3	1,586	1,584	30
3 2 1	2,344	2,342	<5	3 4 1	1,584		
4 1 1	2,320	2,319	<5	5 3 1	1,572	1,573	5
2 1 2	2,281	2,280	10	6 2 1	1,570		
2 3 0	2,262	2,260	10	5 2 2	1,543	1,542	10
4 2 0	2,210	2,206	15	4 4 0	1,541		
1 3 1	2,204			2 2 3	1,539	1,538	15
3 0 2	2,154	2,153	5	0 4 2	1,526	1,525	5
1 2 2	2,125	2,123	<5				

TABLEAU X

$SmVWO_6$								
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,495	5,50	12	3 1 2	2,056	2,055	7
1 0 1	4,756	4,76	<5	5 0 1	2,029	2,028	<5
2 1 0	4,412	4,41	45	2 2 2	2,001	2,000	15
0 1 1	4,297	4,29	10	5 1 1	1,957	1,956	12
1 1 1	4,001	4,00	45	3 3 1	1,908	1,903	5
2 0 1	3,806	3,80	5	4 0 2	1,903		
0 2 0	3,702	3,70	10	0 4 0	1,851	1,851	15
2 1 1	3,385	3,38	<5	4 3 0	1,836	1,836	7
2 2 0	3,070	3,07	25	5 2 1	1,779	1,778	5
3 0 1	3,009	3,01	75	1 3 2	1,778		
1 2 1	2,921	2,922	100	6 1 0	1,778		
3 1 1	2,788	2,786	15	2 3 2	1,712	1,712	5
4 0 0	2,747	2,745	5	0 1 3	1,711		
2 2 1	2,654	2,652	8	4 2 2	1,692	1,692	15
0 0 2	2,638	2,638	20	1 1 3	1,691		
4 1 0	2,576	2,571	8	5 0 2	1,689		
1 0 2	2,565			2 0 3	1,675	1,674	<5
4 0 1	2,437	2,436	5	3 4 1	1,577	1,577	20
1 1 2	2,424	2,424	<5	1 2 3	1,572	1,573	15
3 2 1	2,335	2,335	<5	6 2 1	1,567	1,568	10
4 1 1	2,315	2,313	<5	5 3 1	1,567		
2 1 2	2,264	2,265	10	5 2 2	1,536	1,537	8
0 3 1	2,235	2,236	5	4 4 0	1,535		
4 2 0	2,206	2,206	15	2 2 3	1,526	1,527	10
1 3 1	2,191	2,189	5	0 4 2	1,515	1,516	5
3 0 2	2,141	2,141	8	4 3 2	1,507	1,507	5
1 2 2	2,108	2,106	<5	7 0 1	1,505		
				6 0 2	1,505		

TABLEAU XI

$EuVWO_6$							
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,505	5,51	15	1 2 2	2,102	2,102	<5
1 0 1	4,742	4,74	4	2 3 1	2,067	2,066	<5
2 1 0	4,415	4,42	40	3 1 2	2,052	2,052	10
0 1 1	4,283	4,28	7	4 2 1	2,035	2,032	<5
1 1 1	3,991	3,99	40	5 0 1	2,031		
2 0 1	3,801	3,80	7	2 2 2	1,996	1,995	20
0 2 0	3,695	3,69	15	5 1 1	1,958	1,957	15
2 1 1	3,380	3,38	<5	3 3 1	1,906	1,905	10
2 2 0	3,068	3,07	30	4 0 2	1,901	1,900	8
3 0 1	3,009	3,01	100	3 2 2	1,849	1,846	15
1 2 1	2,915	2,915	95	0 4 0	1,847		
3 1 1	2,787	2,787	15	4 1 2	1,841	1,840	12
4 0 0	2,752	2,752	10	4 3 0	1,836	1,835	12
2 2 1	2,649	2,650	7	6 0 0	1,835		
0 0 2	2,627	2,628	25	4 2 2	1,690	1,690	20
4 1 0	2,579	2,578	12	3 0 3	1,581	1,580	10
1 0 2	2,556	2,555	5	3 4 1	1,574	1,574	15
4 0 1	2,438	2,438	5	5 3 1	1,567	1,566	15
1 1 2	2,415	2,415	5	1 2 3	1,567		
3 2 1	2,333	2,333	5	5 2 2	1,535	1,535	10
2 1 2	2,258	2,256	10	4 4 0	1,534		
2 3 0	2,248	2,249	12	2 2 3	1,521	1,521	10
4 2 0	2,207	2,207	15	0 4 2	1,511	1,511	10
1 3 1	2,186	2,185	5	7 0 1	1,507	1,507	10
3 0 2	2,136	2,136	8				

TABLEAU XII

$GdVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,495	5,50	15	1 2 2	2,095	2,093	<5
1 0 1	4,725	4,72	<5	2 3 1	2,062	2,065	<5
2 1 0	4,406	4,41	45	3 1 2	2,046	2,046	10
0 1 1	4,268	4,27	10	4 2 1	2,030	2,028	<5
1 1 1	3,978	3,98	45	5 0 1	2,026		
2 0 1	3,789	3,79	10	2 2 2	1,989	1,989	10
0 2 0	3,687	3,68	10	5 1 1	1,954	1,955	15
2 1 1	3,370	3,37	<5	3 3 1	1,901	1,896	5
2 2 0	3,062	3,06	25	4 0 2	1,895		
3 0 1	3,001	3,00	80	3 2 2	1,844	1,843	15
1 2 1	2,907	2,908	100	0 4 0	1,843		
3 1 1	2,779	2,782	15	4 1 2	1,835	1,838	10
4 0 0	2,747	2,748	8	4 3 0	1,832	1,832	10
2 2 1	2,642	2,643	5	6 0 0	1,832		
0 0 2	2,616	2,617	25	6 1 0	1,778	1,778	<5
4 1 0	2,575	2,576	10	5 2 1	1,776		
1 0 2	2,545	2,546	5	2 3 2	1,703	1,703	5
4 0 1	2,433	2,433	5	0 1 3	1,697	1,698	5
1 1 2	2,406	2,405	5	4 2 2	1,685	1,685	15
3 2 1	2,328	2,329	<5	6 1 1	1,683		
4 1 1	2,310			5 0 2	1,683		
2 1 2	2,250	2,243	13	2 0 3	1,662	1,662	<5
2 3 0	2,244			2 4 1	1,658	1,657	<5
0 3 1	2,225	2,223	5	5 1 2	1,641	1,641	<5
4 2 0	2,203	2,202	15	6 2 0	1,640		
1 3 1	2,180	2,181	5	3 4 1	1,571	1,571	20
0 2 2	2,134	2,130	5	5 2 2	1,531	1,531	10
3 0 2	2,129			4 4 0	1,531		

TABLEAU XIII

$TbVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,496	5,50	10	3 1 2	2,040	2,040	5
1 0 1	4,708	4,71	<5	4 2 1	2,028	2,026	<5
2 1 0	4,403	4,40	45	5 0 1	2,025		
0 1 1	4,251	4,25	10	2 2 2	1,983	1,983	15
1 1 1	3,965	3,96	45	5 1 1	1,953	1,953	15
2 0 1	3,781	3,78	10	3 3 1	1,898	1,898	5
0 2 0	3,678	3,68	10	4 0 2	1,890	1,891	5
2 1 1	3,363	3,36	<5	0 4 0	1,839	1,839	15
2 2 0	3,057	3,05	30	3 2 2	1,839		
3 0 1	2,997	3,00	80	6 0 0	1,832	1,832	15
1 2 1	2,898	2,898	100	4 1 2	1,831		
3 1 1	2,775	2,777	15	4 3 0	1,829		
4 0 0	2,748	2,748	5	6 1 0	1,778	1,778	<5
2 2 1	2,636	2,637	10	1 3 2	1,762	1,763	<5
0 0 2	2,605	2,605	25	2 4 0	1,744	1,743	<5
4 1 0	2,574	2,575	10	6 0 1	1,728	1,728	<5
1 0 2	2,535	2,535	5	4 3 1	1,726		
4 0 1	2,430	2,432	5	2 3 2	1,698	1,698	<5
1 1 2	2,396	2,396	<5	0 1 3	1,690	1,690	5
3 2 1	2,323	2,324	5	6 1 1	1,682	1,682	15
2 1 2	2,242	2,243	15	4 2 2	1,681		
2 3 0	2,239			5 0 2	1,680		
0 3 1	2,218	2,219	5	2 4 1	1,654	1,653	<5
4 2 0	2,201	2,201	15	6 2 0	1,640	1,636	<5
1 3 1	2,175	2,175	5	5 1 2	1,638		
0 2 2	2,126	2,124	5	2 1 3	1,615	1,616	<5
3 0 2	2,123			3 4 1	1,567	1,567	20
1 2 2	2,087	2,088	<5	4 4 0	1,528	1,529	10
2 3 1	2,057	2,057	<5	5 2 2	1,528		

TABLEAU XIV

$DyVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,500	5,52	10	2 2 2	1,978	1,978	15
2 1 0	4,402	4,41	40	5 1 1	1,953	1,954	15
0 1 1	4,241	4,24	10	3 3 1	1,896	1,897	5
1 1 1	3,957	3,96	45	4 0 2	1,888	1,890	5
2 0 1	3,776	3,78	10	5 2 0	1,887		
0 2 0	3,672	3,68	10	0 4 0	1,836	1,835	15
2 1 1	3,358	3,36	5	3 2 2	1,835		
2 2 0	3,054	3,05	30	6 0 0	1,833		
3 0 1	2,995	2,996	80	4 1 2	1,829	1,830	15
1 2 1	2,893	2,892	100	4 3 0	1,829		
3 1 1	2,774	2,772	15	6 1 0	1,779	1,778	5
4 0 0	2,750	2,752	5	1 3 2	1,758	1,757	<5
2 2 1	2,633	2,631	10	4 3 1	1,725	1,723	<5
0 0 2	2,597	2,597	25	1 0 3	1,710	1,711	<5
4 1 0	2,575	2,578	10	1 4 1	1,710		
1 0 2	2,527	2,527	5	2 3 2	1,695	1,693	<5
4 0 1	2,430	2,432	5	4 2 2	1,679	1,678	15
1 1 2	2,390	2,390	5	5 0 2	1,678		
3 2 1	2,321	2,324	<5	2 0 3	1,651	1,649	<5
4 2 0	2,201	2,202	5	2 4 1	1,651		
1 3 1	2,171	2,169	10	0 2 3	1,566	1,565	20
0 2 2	2,120	2,118	5	3 0 3	1,565		
3 0 2	2,119			3 4 1	1,565		
1 2 2	2,082	2,081	<5	6 2 1	1,564		
3 1 2	2,036	2,036	10	5 3 1	1,561	1,561	20
4 2 1	2,027	2,029	5	1 2 3	1,550	1,549	5
5 0 1	2,026			4 4 0	1,527	1,527	10
				5 2 2	1,527		

TABLEAU XV

$HoVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,495	5,50	5	2 2 2	1,971	1,971	15
1 0 1	4,677	4,67	<5	5 1 1	1,950	1,950	12
2 1 0	4,396	4,39	40	3 3 1	1,891	1,891	5
0 1 1	4,223	4,22	10	4 0 2	1,882	1,883	5
1 1 1	3,942	3,94	40	6 0 0	1,832		
2 0 1	3,765	3,76	5	0 4 0	1,831		
0 2 0	3,663	3,66	15	3 2 2	1,830	1,832	20
2 1 1	3,349	3,35	<5	4 3 0	1,825		
2 2 0	3,048	3,05	25	4 1 2	1,824		
3 0 1	2,989	2,990	75	6 1 0	1,777	1,777	<5
1 2 1	2,884	2,885	100	5 2 1	1,771	1,770	<5
3 1 1	2,767	2,766	10	1 3 2	1,752	1,752	<5
4 0 0	2,747	2,748	8	2 4 0	1,737	1,736	<5
2 2 1	2,625	2,625	8	6 0 1	1,726	1,724	<5
0 0 2	2,584	2,584	20	2 3 2	1,689	1,689	<5
4 1 0	2,572	2,568	8	6 1 1	1,680		
1 0 2	2,516	2,515	5	0 1 3	1,677	1,675	15
4 0 1	2,426	2,427	5	5 0 2	1,674		
1 1 2	2,379	2,380	<5	4 2 2	1,674		
3 2 1	2,316	2,317	5	2 0 3	1,644	1,644	<5
2 3 0	2,231	2,230	15	6 2 0	1,638	1,639	<5
2 1 2	2,228			2 1 3	1,604	1,605	<5
0 3 1	2,208	2,210	5	3 3 2	1,597	1,597	<5
4 2 0	2,198	2,199	15	6 2 1	1,562	1,562	20
1 3 1	2,165	2,165	5	3 4 1	1,562		
3 0 2	2,112	2,112	5	3 0 3	1,559	1,558	15
0 2 2	2,112			5 3 1	1,558		
1 2 2	2,074	2,073	<5	1 2 3	1,544	1,544	<5
3 1 2	2,029			3 1 3	1,525		
5 0 1	2,023	2,029	8	4 4 0	1,524	1,524	10
4 2 1	2,023			5 2 2	1,523		

TABLEAU XVI

$ErVWO_6$								
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,497	5,51	10	2 3 1	2,047	2,046	<5
2 1 0	4,397	4,40	45	3 1 2	2,025	2,025	<5
0 1 1	4,214	4,22	10	5 0 1	2,022		
1 1 1	3,935	3,93	40	2 2 2	1,967	1,968	15
2 0 1	3,760	3,77	10	5 1 1	1,949	1,950	10
0 2 0	3,662	3,66	10	3 3 1	1,890	1,888 à 1,877	5 large
2 1 1	3,345	3,35	<5	5 2 0	1,885		
2 2 0	3,048	3,05	25	4 0 2	1,880		
3 0 1	2,987	2,989	75	6 0 0	1,832	1,830	15
1 2 1	2,881	2,879	100	0 4 0	1,831		
3 1 1	2,765	2,768	15	3 2 2	1,827	1,826	15
4 0 0	2,749			4 3 0	1,825		
2 2 1	2,623	2,624	10	4 1 2	1,821		
0 0 2	2,576	2,576	25	6 1 0	1,778	1,776	<5
4 1 0	2,573			1 3 2	1,749	1,746	<5
1 0 2	2,508	2,511	5	6 0 1	1,726	1,723	<5
4 0 1	2,425	2,427	5	2 3 2	1,687	1,686	5
1 1 2	2,373	2,377	<5	5 0 2	1,673	1,673	15
3 2 1	2,314	2,316	<5	4 2 2	1,672		
4 1 1	2,302			0 1 3	1,672		
2 3 0	2,231	2,233	15	2 0 3	1,639	1,639	5
2 1 2	2,223	2,225	15	6 2 0	1,639		
0 3 1	2,206	2,199	15	2 1 3	1,600	1,601	<5
4 2 0	2,198			3 3 2	1,595	1,596	<5
1 3 1	2,163	2,162	5	6 2 1	1,562	1,559	20
3 0 2	2,108	2,109	5	3 4 1	1,561		
0 2 2	2,107			5 3 1	1,557	1,557	20
1 2 2	2,069	2,071	<5	3 0 3	1,555		

TABLEAU XVII

$TmVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,492	5,49	15	4 2 1	2,017	2,019	10
2 1 0	4,387	4,39	40	2 2 2	1,960	1,961	15
0 1 1	4,196	4,19	8	5 1 1	1,946	1,946	15
1 1 1	3,920	3,92	40	3 3 1	1,884	1,884	5
2 0 1	3,749	3,75	5	4 0 2	1,875	1,875	<5
0 2 0	3,646	3,65	5	0 4 0	1,823	1,823	15
2 1 1	3,334	3,33	<5	3 2 2	1,820	1,820	12
2 2 0	3,038	3,04	30	4 3 0	1,820		
3 0 1	2,980	2,979	80	6 1 0	1,776	1,775	<5
1 2 1	2,869	2,869	100	1 3 2	1,742	1,742	<5
3 1 1	2,759	2,757	15	2 3 2	1,680	1,680	<5
4 0 0	2,746			6 1 1	1,678		
2 2 1	2,614	2,614	5	5 0 2	1,669		
4 1 0	2,570	2,566	30	4 2 2	1,667	1,667	15
0 0 2	2,565			0 1 3	1,665		
1 0 2	2,498	2,499	5	6 2 0	1,636	1,633	<5
4 0 1	2,421	2,419	5	0 2 3	1,633		
1 1 2	2,363	2,363	5	2 1 3	1,593	1,593	<5
3 2 1	2,308	2,308	<5	3 3 2	1,590	1,591	<5
2 3 0	2,223	2,224	5	3 4 1	1,555	1,556	15
2 1 2	2,215	2,216	10	5 3 1	1,553		
0 3 1	2,197	2,193	15	1 2 3	1,533	1,533	5
4 2 0	2,194			4 4 0	1,519		
1 3 1	2,154	2,154	5	5 2 2	1,517	1,517	5
3 0 2	2,101	2,101	5	3 1 3	1,516		
0 2 2	2,098			7 0 1	1,501	1,500	5
1 2 2	2,061	2,062	<5	2 2 3	1,490	1,491	10
2 3 1	2,040	2,039	<5	6 0 2	1,490		
5 0 1	2,020	2,019	10	0 4 2	1,486	1,487	10
3 1 2	2,019			4 3 2	1,485		

TABLEAU XVIII

$YbVWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,494	5,51	11	5 0 1	2,019		
2 1 0	4,387	4,39	40	3 1 2	2,016	2,016	10
0 1 1	4,189	4,19	8	4 2 1	2,016		
1 1 1	3,914	3,92	36	2 2 2	1,957	1,957	15
2 0 1	3,746	3,75	5	5 1 1	1,946	1,946	15
0 2 0	3,643	3,64	5	3 3 1	1,882	1,883	5
2 1 1	3,331	3,33	4	4 0 2	1,873	1,872	2
2 2 0	3,036	3,04	19	0 4 0	1,822		
3 0 1	2,979	2,981	68	4 3 0	1,820	1,821	36
1 2 1	2,866	2,865	100	3 2 2	1,818		
3 1 1	2,757	2,757	18	6 1 0	1,776	1,775	6
4 0 0	2,747			1 3 2	1,740	1,740	2
2 2 1	2,612	2,613	7	6 0 1	1,724	1,725	2
4 1 0	2,570	2,561	32	6 1 1	1,678	1,678	4
0 0 2	2,560			2 3 2	1,678		
1 0 2	2,493	2,492	5	5 0 2	1,667		
4 0 1	2,421	2,421	4	4 2 2	1,665	1,666	15
1 1 2	2,359	2,360	3	0 1 3	1,662		
3 2 1	2,306	2,305	2	2 4 1	1,638	1,636	2
4 1 1	2,297			6 2 0	1,636		
2 3 0	2,221	2,222	8	2 1 3	1,590	1,587	4
2 1 2	2,211	2,211	12	3 3 2	1,588		
0 3 1	2,194	2,193	20	3 4 1	1,554	1,553	15
4 2 0	2,193			5 3 1	1,553		
1 3 1	2,152	2,152	4	1 2 3	1,530	1,531	5
3 0 2	2,098	2,098	5	4 4 0	1,518	1,516	10
0 2 2	2,095			5 2 2	1,516		
1 2 2	2,058	2,058	1	3 1 3	1,513	1,513	5
				7 0 1	1,501	1,502	6

TABLEAU XIX

$LuVWO_6$							
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,492	5,49	15	1 2 2	2,053	2,052	<5
2 1 0	4,384	4,38	45	4 2 1	2,014	2,011	10
0 1 1	4,179	4,18	10	3 1 2	2,012		
1 1 1	3,906	3,90	40	2 2 2	1,953	1,952	15
2 0 1	3,739	3,74	5	5 1 1	1,945	1,943	15
0 2 0	3,638	3,64	5	5 2 0	1,881	1,880	5
2 1 1	3,326	3,33	<5	3 3 1	1,880		
2 2 0	3,033	3,03	30	0 4 0	1,819	1,819	18
3 0 1	2,975	2,973	75	4 3 0	1,818		
1 2 1	2,860	2,861	100	6 1 0	1,775	1,773	5
3 1 1	2,754	2,751	18	1 3 2	1,736	1,735	<5
4 0 0	2,746			2 3 2	1,674	1,674	<5
2 2 1	2,607	2,608	8	5 0 2	1,665	1,662	12
4 1 0	2,569	2,568	10	4 2 2	1,663		
0 0 2	2,552	2,552	25	2 4 1	1,636	1,634	<5
1 0 2	2,486	2,486	5	6 2 0	1,635		
4 0 1	2,418	2,416	5	2 1 3	1,586	1,586	<5
1 1 2	2,353	2,353	5	3 3 2	1,585		
3 2 1	2,303	2,304	<5	3 4 1	1,552	1,551	20
4 1 1	2,295	2,294	<5	5 3 1	1,551		
2 3 0	2,218	2,218	8	1 2 3	1,526	1,526	5
2 1 2	2,206	2,205	10	5 2 2	1,514	1,513	7
4 2 0	2,192	2,190	15	7 0 1	1,500	1,499	5
0 3 1	2,191			0 4 2	1,481	1,481	10
1 3 1	2,148	2,148	5	4 3 2	1,481		
3 0 2	2,094	2,092	5	7 1 1	1,469	1,468	5
0 2 2	2,089			1 4 2	1,468		

TABLEAU XX

$YCrWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,436	5,43	30	1 2 2	2,071	2,071	<5
1 0 1	4,667	4,66	15	3 3 0	2,022	2,022	5
2 1 0	4,362	4,36	70	3 1 2	2,022		
0 1 1	4,220	4,22	5	2 2 2	1,967	1,967	8
1 1 1	3,934	3,93	40	5 1 1	1,933	1,933	20
2 0 1	3,745	3,74	15	3 3 1	1,883	1,883	<5
0 2 0	3,654	3,65	20	4 0 2	1,873	1,874	8
2 1 1	3,333	3,34	<5	0 4 0	1,827	1,827	12
2 2 0	3,033	3,03	15	3 2 2	1,823		
3 0 1	2,967	2,967	100	4 3 0	1,814	1,812	35
1 2 1	2,877	2,878	65	4 1 2	1,814		
3 1 1	2,749	2,748	10	6 0 0	1,812		
4 0 0	2,718	2,718	55	6 1 0	1,759	1,759	8
2 2 1	2,616	2,616	8	5 2 1	1,757		
0 0 2	2,584	2,582	15	4 2 2	1,667	1,667	20
4 1 0	2,547	2,547	10	6 1 1	1,665		
1 0 2	2,514	2,513	5	2 4 1	1,642	1,642	5
4 0 1	2,406	2,405	10	2 0 3	1,642		
1 3 0	2,377	2,376	<5	6 2 0	1,623	1,624	5
1 1 2	2,377			5 1 2	1,622		
3 2 1	2,303	2,303	10	3 4 1	1,556	1,556	20
4 1 1	2,285	2,284	<5	3 0 3	1,556		
2 3 0	2,223	2,223	15	6 2 1	1,549	1,548	8
2 1 2	2,223			5 3 1	1,548		
0 3 1	2,204	2,203	<5	1 2 3	1,542	1,542	5
4 2 0	2,181	2,181	15	5 2 2	1,514	1,514	15
1 3 1	2,160	2,160	5	2 2 3	1,498	1,497	15
0 2 2	2,110	2,103	5	7 0 1	1,487	1,488	20
3 0 2	2,104						

TABLEAU XXI

$SmCrWO_6$											
h	k	l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h	k	l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2	0	0	5,438	5,43	35	5	0	1	2,011	2,010	7
1	0	1	4,746	4,75	<5	2	2	2	1,996	1,996	15
2	1	0	4,379	4,37	60	5	1	1	1,940	1,940	30
0	1	1	4,293	4,29	10	3	3	1	1,900	1,899	7
1	1	1	3,993	3,99	35	4	0	2	1,893	1,892	5
2	0	1	3,786	3,78	10	3	2	2	1,847	1,847	20
0	2	0	3,693	3,69	8	0	4	0	1,846		
2	1	1	3,369	3,37	5	4	1	2	1,834	1,833	7
2	2	0	3,055	3,06	25	6	0	0	1,813	1,813	10
3	0	1	1,988	2,988	100	1	3	2	1,776	1,775	<5
1	2	1	2,915	2,917	90	6	1	0	1,760	1,761	10
3	1	1	2,770	2,769	20	6	0	1	1,714	1,714	6
4	0	0	2,719	2,719	15	4	2	2	1,685	1,685	25
2	2	1	2,644	2,637	25	2	0	3	1,673	1,673	5
0	0	2	2,637			2	4	1	1,660	1,660	<5
1	0	2	2,563	2,561	10	6	2	0	1,627	1,628	7
4	1	0	2,552	2,554	20	3	3	2	1,612	1,612	<5
1	1	2	2,421	2,418	10	3	0	3	1,582	1,581	5
4	0	1	2,417			1	2	3	1,571	1,571	25
3	2	1	2,323	2,324	5	3	4	1	1,571		
2	1	2	2,259	2,259	10	5	3	1	1,557	1,557	10
2	3	0	2,243	2,244	10	5	2	2	1,528	1,527	15
4	2	0	2,190	2,190	15	4	4	0	1,528		
1	3	1	2,185			2	2	3	1,524	1,524	20
3	0	2	2,133	2,133	7	0	4	2	1,513	1,513	10
1	2	2	2,106	2,105	<5	7	0	1	1,490	1,490	10
3	1	2	2,049	2,049	10						

TABLEAU XXII

$EuCrWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,439	5,43	15	3 1 2	2,043	2,044	10
1 0 1	4,729	4,73	<5	5 0 1	2,010	2,011	5
2 1 0	4,377	4,38	40	2 2 2	1,990	1,990	20
0 1 1	4,277	4,28	10	5 1 1	1,939	1,940	20
1 1 1	3,980	3,98	40	3 3 1	1,897	1,897	6
2 0 1	3,778	3,78	8	4 0 2	1,889	1,889	6
0 2 0	3,686	3,69	15	0 4 0	1,843	1,843	15
2 1 1	3,362	3,36	<5	3 2 2	1,842		
2 2 0	3,051	3,05	25	4 1 2	1,830	1,830	10
3 0 1	2,984	2,984	80	6 0 0	1,813	1,813	5
1 2 1	2,907	2,908	100	1 3 2	1,770	1,770	<5
3 1 1	2,766	2,764	15	6 1 0	1,760	1,760	5
4 0 0	2,719	2,721	10	1 1 3	1,682	1,681	15
2 2 1	2,638	2,639	10	4 2 2	1,681		
0 0 2	2,625	2,626	25	2 0 3	1,666	1,665	<5
1 0 2	2,552	2,553	15	2 4 1	1,656	1,656	<5
4 1 0	2,551			6 2 0	1,627	1,627	5
4 0 1	2,415	2,415	10	2 1 3	1,625		
1 1 2	2,412			3 3 2	1,608	1,608	<5
2 0 2	2,364	2,361	<5	3 0 3	1,576	1,576	5
3 2 1	2,319	2,321	5	3 4 1	1,568	1,568	20
2 1 2	2,251	2,252	10	1 2 3	1,565	1,564	20
2 3 0	2,239	2,240	10	5 3 1	1,556	1,555	10
0 3 1	2,226	2,225	5	4 4 0	1,526	1,525	15
4 2 0	2,188	2,188	15	5 2 2	1,525		
1 3 1	2,181	2,182	15	2 2 3	1,518	1,519	15
3 0 2	2,127	2,127	10	0 4 2	1,508	1,508	10
1 2 2	2,098	2,097	<5	7 0 1	1,490	1,491	10

TABLEAU XXIII

$GdCrWO_6$								
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,438	5,44	15	4 0 2	1,885	1,886	5
1 0 1	4,715	4,72	<5	0 4 0	1,840	1,840	15
2 1 0	4,374	4,38	60	3 2 2	1,838		
0 1 1	4,264	4,26	5	4 1 2	1,826	1,825	5
1 1 1	3,970	3,97	35	4 3 0	1,821	1,821	5
2 0 1	3,770	3,77	10	6 0 0	1,813	1,812	15
0 2 0	3,679	3,68	10	5 2 1	1,763	1,760	8
2 1 1	3,356	3,36	<5	6 1 0	1,760		
2 2 0	3,047	3,05	25	1 4 1	1,714	1,714	5
3 0 1	2,980	2,981	100	6 0 1	1,713		
1 2 1	2,901	2,901	85	2 3 2	1,700	1,697	5
3 1 1	2,762	2,762	15	0 1 3	1,697		
4 0 0	2,719	2,719	55	4 2 2	1,678	1,678	15
2 2 1	2,633	2,634	10	1 1 3	1,677		
0 0 2	2,616	2,616	20	6 2 0	1,626	1,626	<5
4 1 0	2,551	2,550	15	3 3 2	1,605	1,604	<5
1 0 2	2,543			3 4 1	1,565	1,566	20
4 0 1	2,413	2,412	7	1 2 3	1,560	1,559	8
3 2 1	2,316	2,315	5	5 3 1	1,554	1,554	10
2 1 2	2,245	2,244	10	6 2 1	1,553		
2 3 0	2,236	2,237	10	4 4 0	1,524	1,523	10
0 3 1	2,221	2,222	5	5 2 2	1,523		
4 2 0	2,187	2,188	20	2 2 3	1,513	1,513	15
3 0 2	2,121	2,122	8	0 4 2	1,505	1,505	8
1 2 2	2,092	2,091	<5	1 4 2	1,491	1,489	15
3 1 2	2,038	2,038	8	6 0 2	1,490		
5 0 1	2,009	2,010	5	7 0 1	1,489		
2 2 2	1,985	1,985	15	6 1 2	1,460	1,460	8
5 1 1	1,938	1,938	20	7 1 1	1,460		

TABLEAU XXIV

$TbCrWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,436	5,43	20	3 3 1	1,889	1,889	<5
1 0 1	4,695	4,69	<5	4 0 2	1,880	1,880	5
2 1 0	4,368	4,37	50	0 4 0	1,834	1,834	20
0 1 1	4,245	4,24	10	3 2 2	1,832		
1 1 1	3,954	3,95	40	4 3 0	1,818	1,818	10
2 0 1	3,759	3,75	10	6 0 0	1,812	1,810	8
0 2 0	3,669	3,67	10	5 2 1	1,760	1,760	8
2 1 1	3,346	3,34	<5	2 3 2	1,694	1,693	5
2 2 0	3,041	3,04	35	0 1 3	1,688	1,689	5
3 0 1	2,974	2,974	90	4 2 2	1,673	1,673	20
1 2 1	2,891	2,891	100	5 0 2	1,668		
3 1 1	2,756	2,756	15	1 1 3	1,668		
4 0 0	2,718	2,718	10	2 0 3	1,653	1,653	<5
2 2 1	2,626	2,625	10	6 2 0	1,625	1,625	5
0 0 2	2,602	2,602	25	2 1 3	1,612	1,613	<5
4 1 0	2,549	2,547	15	3 3 2	1,599	1,598	<5
1 0 2	2,531	2,530	5	3 0 3	1,565	1,565	8
4 0 1	2,409	2,409	8	3 4 1	1,561	1,562	20
1 1 2	2,393	2,391	5	1 2 3	1,552	1,552	15
3 2 1	2,310	2,309	<5	5 3 1	1,551		
2 1 2	2,236	2,235	15	6 2 1	1,551		
2 3 0	2,230			4 4 0	1,520	1,519	15
0 3 1	2,214	2,213	5	5 2 2	1,519		
4 2 0	2,184	2,184	20	2 2 3	1,507	1,507	15
1 3 1	2,169	2,168	5	0 4 2	1,499	1,499	8
3 0 2	2,114	2,114	8	7 0 1	1,488	1,489	15
1 2 2	2,083	2,084	<5	6 0 2	1,487		
3 1 2	2,031	2,031	10	4 4 1	1,459	1,458	8
5 0 1	2,006	2,007	5	7 1 1	1,459		
2 2 2	1,977	1,977	15	6 1 2	1,457		
5 1 1	1,935	1,935	20				

TABLEAU XXV

$DyCrWO_6$							
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,435	5,44	30	5 1 1	1,934	1,935	25
1 0 1	4,681	4,68	<5	3 3 1	1,886	1,887	5
2 1 0	4,365	4,37	50	4 0 2	1,876	1,877	5
0 1 1	4,233	4,23	8	0 4 0	1,831	1,831	15
1 1 1	3,944	3,94	35	4 1 2	1,817	1,818	15
2 0 1	3,752	3,75	8	4 3 0	1,816	1,814	15
0 2 0	3,662	3,66	8	6 0 0	1,812		
2 1 1	3,340	3,34	<5	0 3 2	1,777	1,778	<5
2 2 0	3,037	3,04	25	5 2 1	1,759	1,760	10
3 0 1	2,970	2,973	100	6 1 0	1,759		
1 2 1	2,885	2,886	90	2 4 0	1,735	1,736	<5
3 1 1	2,753	2,754	15	2 3 2	1,690	1,689	5
4 0 0	2,717	2,720	10	0 1 3	1,683	1,683	<5
2 2 1	2,621	2,621	10	4 2 2	1,670	1,670	15
0 0 2	2,593	2,594	15	2 0 3	1,648	1,647	<5
4 1 0	2,548	2,550	<5	2 4 1	1,646		
1 0 2	2,523	2,522	5	5 1 2	1,625	1,625	5
4 0 1	2,407	2,409	8	6 2 0	1,624		
1 1 2	2,385	2,385	5	2 1 3	1,607	1,607	<5
1 3 0	2,382			3 3 2	1,596	1,595	<5
3 2 1	2,307	2,308	5	3 0 3	1,560	1,559	20
2 1 2	2,230	2,228	15	3 4 1	1,559		
2 3 0	2,227			6 2 1	1,550	1,550	10
0 3 1	2,209	2,210	5	5 3 1	1,550		
4 2 0	2,182	2,184	20	1 2 3	1,548	1,547	10
1 3 1	2,165	2,165	5	4 4 0	1,519	1,517	10
3 0 2	2,109	2,109	5	5 2 2	1,516		
1 2 2	2,077	2,077	<5	2 2 3	1,502	1,503	10
3 1 2	2,027	2,027	5	0 4 2	1,496	1,496	7
5 0 1	2,005	2,006	5	4 3 2	1,488	1,489	15
2 2 2	1,972	1,972	15	7 0 1	1,488		

TABLEAU XXVI

$HoCrWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,436	5,44	10	2 2 2	1,967	1,967	15
1 0 1	4,667	4,67	5	5 1 1	1,933	1,933	15
2 1 0	4,362	4,36	55	3 3 1	1,883	1,883	5
0 1 1	4,220	4,22	10	4 0 2	1,873	1,873	5
1 1 1	3,934	3,93	45	0 4 0	1,827	1,828	18
2 0 1	3,745	3,75	10	4 3 0	1,814	1,815	12
0 2 0	3,654	3,66	15	4 1 2	1,814		
2 1 1	3,333	3,34	<5	6 0 0	1,812		
2 2 0	3,033	3,03	25	6 1 0	1,759	1,759	5
3 0 1	2,967	2,966	90	5 2 1	1,757		
1 2 1	2,877	2,877	100	1 3 2	1,749	1,749	<5
3 1 1	2,749	2,749	15	2 3 2	1,685	1,686	<5
4 0 0	2,718	2,718	10	0 1 3	1,677	1,676	<5
2 2 1	2,616	2,616	10	4 2 2	1,667	1,667	20
0 0 2	2,584	2,584	20	6 1 1	1,665		
4 1 0	2,548	2,547	10	2 4 1	1,642	1,642	<5
1 0 2	2,514	2,514	5	2 0 3	1,642		
4 0 1	2,405	2,405	5	6 2 0	1,623	1,623	<5
1 1 2	2,377	2,377	<5	5 1 2	1,622		
3 2 1	2,303	2,303	5	2 1 3	1,602	1,602	<5
4 1 1	2,285	2,285	<5	3 3 2	1,592	1,592	<5
2 3 0	2,223	2,223	15	3 4 1	1,556	1,556	20
2 1 2	2,223			3 0 3	1,556		
0 3 1	2,204	2,204	5	6 2 1	1,549	1,548	8
4 2 0	2,181	2,181	15	5 3 1	1,548		
1 3 1	2,160	2,159	8	1 2 3	1,542	1,542	<5
3 0 2	2,104	2,103	8	5 2 2	1,514	1,514	10
1 2 2	2,071	2,071	<5	2 2 3	1,498	1,498	15
3 1 2	2,022	2,022	8	7 0 1	1,487	1,488	15

TABLEAU XXVII

$ErCrWO_6$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,435	5,43	35	4 0 2	1,869	1,869	5
1 0 1	4,653	4,65	<5	0 4 0	1,824	1,824	25
2 1 0	4,358	4,36	70	4 3 0	1,812	1,812	20
0 1 1	4,207	4,21	10	6 0 0	1,811		
1 1 1	3,923	3,92	40	4 1 2	1,810		
2 0 1	3,738	3,73	10	6 1 0	1,758	1,758	10
0 2 0	3,648	3,64	10	1 3 2	1,745	1,745	<5
2 1 1	3,327	3,33	5	4 3 1	1,709	1,709	5
2 2 0	3,029	3,03	30	6 0 1	1,709		
3 0 1	2,963	2,962	100	2 3 2	1,681	1,681	<5
1 2 1	2,871	2,871	100	0 1 3	1,671	1,671	5
3 1 1	2,745	2,745	20	6 1 1	1,664	1,663	20
4 0 0	2,717	2,717	30	4 2 2	1,663		
2 2 1	2,611	2,610	10	2 0 3	1,637	1,636	<5
0 0 2	2,574	2,574	15	6 2 0	1,622	1,622	5
4 1 0	2,546	2,546	20	2 1 3	1,597	1,596	<5
1 0 2	2,505	2,504	5	3 4 1	1,553	1,553	25
4 0 1	2,403	2,403	10	6 2 1	1,547	1,546	10
1 1 2	2,369	2,368	5	5 3 1	1,546		
3 2 1	2,300	2,300	5	1 2 3	1,537	1,538	5
4 1 1	2,283	2,282	<5	5 2 2	1,512	1,512	15
2 3 0	2,220	2,217	15	2 2 3	1,493	1,493	15
2 1 2	2,217			0 4 2	1,488	1,488	15
0 3 1	2,199	2,199	5	7 0 1	1,487	1,487	20
4 2 0	2,179	2,179	20	4 3 2	1,482	1,483	10
1 3 1	2,155	2,155	5	6 0 2	1,482		
3 0 2	2,099	2,098	8	1 4 2	1,474	1,474	<5
1 2 2	2,065	2,064	5	7 1 1	1,457	1,456	8
3 1 2	2,017	2,016	10	4 4 1	1,453	1,452	10
2 2 2	1,962	1,961	15	6 3 0	1,453		
5 1 1	1,931	1,931	30	6 1 2	1,452		
3 3 1	1,880	1,880	5				

TABLEAU XXVIII

$LiGaW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,293	9,3	20	4 1 1	1,965	1,964	40
0 1 0	5,653	5,66	20	0 3 0	1,884	1,880	15
1 1 0	4,830	4,84	<5	0 2 2	1,849	1,848	10
2 0 0	4,646	4,65	30	1 3 0	1,847		
0 1 1	3,699	3,70	30	4 2 0	1,795	1,794	50
2 1 0	3,589	3,59	20	2 3 0	1,746	1,745	45
1 1 $\bar{1}$	3,440	3,44	5	2 2 $\bar{2}$	1,720	1,720	10
1 1 1	3,433			2 2 2	1,716	1,715	15
3 0 0	3,098	3,10	<5	4 0 $\bar{2}$	1,687	1,687	50
2 1 $\bar{1}$	2,898	2,900	100	4 2 $\bar{1}$	1,686		
2 1 1	2,890	2,891	90	4 2 1	1,683	1,682	5
0 2 0	2,826	2,829	40	4 0 2	1,681		
3 1 0	2,716	2,715	8	2 3 $\bar{1}$	1,645	1,644	5
1 2 0	2,704			2 3 1	1,644		
0 2 1	2,447	2,446	30	0 1 3	1,566	1,565	<5
0 0 2	2,445			6 0 0	1,549	1,548	5
2 2 0	2,415	2,416	35	6 1 0	1,494	1,492	15
1 2 $\bar{1}$	2,368	2,366	5	0 3 2	1,493		
1 0 $\bar{2}$	2,367			2 1 $\bar{3}$	1,486	1,486	20
1 2 1	2,365			2 1 3	1,483	1,481	30
4 0 0	2,323	2,323	40	5 0 $\bar{2}$	1,482		
0 1 2	2,244	2,242	<5	5 2 $\bar{1}$	1,481		
2 0 $\bar{2}$	2,167	2,167	35	5 2 1	1,479		
2 2 $\bar{1}$	2,167			4 3 0	1,463	1,463	10
2 2 1	2,163	2,163	35	4 2 $\bar{2}$	1,449	1,449	10
2 0 2	2,161			4 2 2	1,445	1,444	10
4 1 0	2,154			6 1 $\bar{1}$	1,430	1,431	20
2 1 $\bar{2}$	2,024	2,025	5	5 1 2	1,429	1,427	30
2 1 2	2,018	2,021	8	6 1 1	1,427		
4 1 $\bar{1}$	1,970	1,971	30				

TABLEAU XXIX

$NaScW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	10,06	10,1	10	4 0 $\bar{2}$	1,797	1,799	10
0 1 0	5,746	5,73	15	2 3 0	1,790		
2 0 0	5,030	5,03	80	0 3 1	1,789	1,790	22
1 1 0	4,989			5 1 $\bar{1}$	1,789		
2 1 0	3,784	3,78	100	4 2 $\bar{1}$	1,781	1,782	18
0 1 1	3,779			4 0 2	1,756	1,758	30
2 1 $\bar{1}$	3,046	3,05	80	4 1 $\bar{2}$	1,715	1,717	<5
2 1 1	2,997	2,997	90	2 3 $\bar{1}$	1,690	1,692	<5
3 1 0	2,896	2,871	25	4 1 2	1,679	1,679	<5
0 2 0	2,873			6 0 0	1,677		
1 2 0	2,762	2,761	<5	6 1 0	1,609	1,609	6
4 0 0	2,515	2,513	35	0 1 3	1,606		
0 0 2	2,508			6 1 $\bar{1}$	1,542	1,540	15
2 2 0	2,495	2,492	35	2 1 $\bar{3}$	1,539		
0 2 1	2,493			4 3 0	1,524	1,524	25
4 1 0	2,304	2,305	5	4 2 $\bar{2}$	1,523		
2 0 $\bar{2}$	2,265	2,269	15	6 1 1	1,523		
2 0 2	2,224	2,225	25	0 3 2	1,522		
2 2 1	2,224			1 3 2	1,502	1,500	10
4 1 $\bar{1}$	2,110	2,111	12	5 1 2	1,498		
2 1 $\bar{2}$	2,108			4 2 2	1,498		
4 1 1	2,077	2,078	15	4 3 $\bar{1}$	1,464	1,464	15
2 1 2	2,074			2 3 $\bar{2}$	1,463		
0 3 0	1,915	1,915	6	4 3 1	1,452	1,453	10
3 1 $\bar{2}$	1,915			2 3 2	1,451		
4 2 0	1,892	1,891	20	6 2 0	1,448	1,448	15
0 2 2	1,890			0 2 3	1,445	1,443	5

TABLEAU XXX

$NaVW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,88	9,89	55	2 1 $\bar{2}$	2,076	2,074	3
0 1 0	5,698	5,71	15	2 1 2	2,070		
2 0 0	4,940	4,94	100	4 1 $\bar{1}$	2,066	2,066	10
1 1 0	4,936			4 1 1	2,060	2,059	10
0 1 1	3,752	3,75	50	3 0 $\bar{2}$	1,992	1,992	2
2 1 0	3,732	3,73	55	3 2 $\bar{1}$	1,980	1,975	1
2 1 $\bar{1}$	2,993	2,993	60	5 0 0	1,976		
2 1 1	2,983	2,984	60	3 2 1	1,976		
3 1 0	2,851	2,849	15	0 3 0	1,899	1,899	3
0 2 0	2,849			3 1 $\bar{2}$	1,880	1,876	5
1 2 0	2,737	2,738	1	0 2 2	1,876		
0 0 2	2,493	2,493	10	5 1 0	1,867	1,867	10
3 1 $\bar{1}$	2,479	2,472	45	4 2 0	1,866		
0 2 1	2,474			1 3 0	1,865		
3 1 1	2,471			0 3 1	1,775	1,773	15
4 0 0	2,470			2 3 0	1,773		
2 2 0	2,468			4 0 $\bar{2}$	1,759	1,759	5
1 0 $\bar{2}$	2,420	2,421	1	2 2 $\bar{2}$	1,756		
1 0 2	2,415			2 2 2	1,752	1,750	20
1 2 $\bar{1}$	2,401	2,399	1	4 0 2	1,751		
1 2 1	2,398			5 1 $\bar{1}$	1,751		
0 1 2	2,284	2,285	1	4 2 $\bar{1}$	1,750		
4 1 0	2,266	2,265	3	1 3 $\bar{1}$	1,747	1,747	20
2 0 $\bar{2}$	2,230	2,229	5	1 3 1	1,746		
1 1 $\bar{2}$	2,227			5 1 1	1,746		
1 1 2	2,224	2,223	5	4 2 1	1,746		
2 0 2	2,222			4 1 2	1,674	1,672	1
2 2 $\bar{1}$	2,214	2,209	15	2 3 $\bar{1}$	1,671		
2 2 1	2,210			2 3 1	1,669		
3 2 0	2,154	2,153	2	6 0 0	1,647	1,646	3
				3 3 0	1,645		

TABLEAU XXXI

$NaCrW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,827	9,8	30	0 3 0	1,902	1,903	6
0 1 0	5,707	5,70	20	1 3 0	1,868	1,869	12
1 1 0	4,935	4,90	100	0 2 2	1,863	1,861	12
2 0 0	4,913			4 2 0	1,862		
0 1 1	3,726	3,73	90	3 1 2	1,859		
2 1 0	3,724			5 1 0	1,858		
2 1 1	2,969	2,974	100	0 3 1	1,774	1,774	20
0 2 0	2,853	2,851	20	2 3 0	1,774		
3 1 0	2,841			1 3 1	1,746	1,745	30
0 2 1	2,468	2,469	55	2 2 2	1,742	1,740	35
2 2 0	2,467			4 2 1	1,741		
3 1 1	2,460	2,456	25	5 1 1	1,738		
0 0 2	2,459			4 0 2	1,738		
4 0 0	2,457			2 3 1	1,669	1,670	<5
1 2 1	2,394	2,401	<5	3 3 0	1,645	1,645	<5
4 1 0	2,256	2,254	<5	6 0 0	1,638	1,637	<5
2 2 1	2,206	2,206	30	0 1 3	1,576	1,575	<5
3 2 0	2,152	2,151	<5	6 1 0	1,574		
2 1 2	2,052	2,048	15	5 2 1	1,537	1,536	12
4 1 1	2,051			5 0 2	1,535		
3 0 2	1,967	1,964	<5				
5 0 0	1,965						

TABLEAU XXXII

$NaFeW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,912	9,93	30	4 1 1	2,060	2,058	15
0 1 0	5,730	5,73	10	0 3 0	1,910	1,911	<5
1 1 0	4,961	4,95	60	1 3 0	1,875		
2 0 0	4,956			4 2 0	1,874	1,872	15
2 1 0	3,748	3,75	80	5 1 0	1,873		
0 1 1	3,745			0 2 2	1,873		
3 0 0	3,304	3,31	<5	2 3 0	1,782	1,783	15
2 1 $\bar{1}$	2,999	2,999	100	0 3 1	1,782		
2 1 1	2,977	2,978	100	5 1 $\bar{1}$	1,757		
0 2 0	2,865	2,868	12	4 2 $\bar{1}$	1,757		
3 1 0	2,862			2 2 $\bar{2}$	1,756	1,757	18
1 2 0	2,752	2,751	<5	1 3 $\bar{1}$	1,755		
3 1 $\bar{1}$	2,487			1 3 1	1,753		
2 2 0	2,480			4 2 1	1,748		
0 2 1	2,479	2,480	55	2 2 2	1,747	1,746	18
4 0 0	2,478			5 1 1	1,747		
0 0 2	2,474			4 0 2	1,742	1,742	20
1 2 $\bar{1}$	2,408			6 1 0	1,587	1,589	<5
1 0 $\bar{2}$	2,406	2,403	<5	0 1 3	1,585		
1 2 1	2,403			6 1 $\bar{1}$	1,516		
4 1 0	2,274	2,272	<5	2 1 $\bar{3}$	1,514	1,513	18
0 1 2	2,272			4 3 0	1,513		
2 0 $\bar{2}$	2,222			0 3 2	1,511		
2 2 $\bar{1}$	2,222	2,220	13	6 1 1	1,507	1,507	15
1 1 $\bar{2}$	2,218			2 1 3	1,506		
2 2 1	2,213	2,208	15	5 1 $\bar{2}$	1,500	1,500	10
1 1 2	2,210			4 2 $\bar{2}$	1,499		
4 1 $\bar{1}$	2,074	2,075	10				
2 1 $\bar{2}$	2,072						

TABLEAU XXXIII

$NaGaW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,852	9,8	20	5 1 $\bar{1}$	1,749	1,748	20
0 1 0	5,702	5,75	8	4 2 $\bar{1}$	1,749		
1 1 0	4,935	4,93	60	1 3 $\bar{1}$	1,747		
2 0 0	4,926			4 2 1	1,739	1,738	25
0 1 1	3,735	3,73	75	5 1 1	1,737		
2 1 0	3,728			4 0 2	1,735		
2 1 $\bar{1}$	2,989	2,987	90	3 3 0	1,645	1,642	<5
2 1 1	2,964	2,962	100	6 0 0	1,642		
0 2 0	2,851	2,852	15	5 2 0	1,621	1,622	<5
3 1 0	2,846			6 1 0	1,578	1,574	5
0 0 2	2,472	2,467	55	5 2 $\bar{1}$	1,545	1,545	5
0 2 1	2,470			6 1 $\bar{1}$	1,508	1,506	20
2 2 0	2,467			0 3 2	1,507		
4 0 0	2,463			4 3 0	1,505		
1 2 1	2,392	2,391	<5	6 1 1	1,498	1,496	20
1 0 2	2,391			5 1 $\bar{2}$	1,495		
4 1 0	2,261	2,262	<5	4 2 $\bar{2}$	1,494		
2 0 $\bar{2}$	2,219	2,215	10	4 2 2	1,482	1,481	<5
1 1 $\bar{2}$	2,215			5 1 2	1,480		
1 1 2	2,205	2,203	22	2 3 $\bar{2}$	1,444	1,443	10
2 2 1	2,203			4 3 $\bar{1}$	1,442		
3 2 0	2,153	2,152	<5	2 3 2	1,438	1,436	10
2 1 $\bar{2}$	2,068	2,062	10	4 3 1	1,437		
4 1 $\bar{1}$	2,064			0 2 3	1,427	1,426	15
2 1 2	2,052	2,048	10	0 4 0	1,426		
4 1 1	2,048			6 2 $\bar{1}$	1,371	1,370	15
0 3 0	1,901	1,901	<5	0 4 1	1,370		
0 2 2	1,868	1,864	18	2 4 0	1,370		
1 3 0	1,866			5 3 0	1,368	1,367	10
4 2 0	1,864			2 2 3	1,367		
5 1 0	1,862			7 1 0	1,366		
0 3 1	1,774	1,773	13	3 3 2	1,366		
2 3 0	1,773						

TABLEAU XXXIV

$NaInW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	10,082	10,1	30	5 1 0	1,904		
0 1 0	5,802	5,91	8	4 2 0	1,903	1,903	28
2 0 0	5,041	5,05	35	0 2 2	1,902		
1 1 0	5,029			1 3 0	1,900		
2 1 0	3,805	3,81	100	2 3 0	1,806	1,806	20
0 1 1	3,803			0 3 1	1,806		
1 1 $\bar{1}$	3,577	3,58	5	4 0 $\bar{2}$	1,801	1,803	12
1 1 1	3,539	3,54	<5	5 1 $\bar{1}$	1,793		
3 0 0	3,361	3,36	<5	4 2 $\bar{1}$	1,789	1,791	15
2 1 $\bar{1}$	3,060	3,06	70	2 2 $\bar{2}$	1,789		
2 1 1	3,013	3,02	65	4 2 1	1,771		
3 1 0	2,908	2,901	15	2 2 2	1,770	1,773	15
0 2 0	2,901			5 1 1	1,770		
1 2 0	2,788	2,788	<5	6 1 0	1,614	1,614	5
3 1 $\bar{1}$	2,538	2,539	<5	6 1 $\bar{1}$	1,546	1,545	22
4 0 0	2,520			2 1 $\bar{3}$	1,545		
0 0 2	2,518	2,517	85	4 2 $\bar{2}$	1,530		
2 2 0	2,514			6 1 1	1,528	1,530	22
0 2 1	2,514			2 1 3	1,527		
1 2 1	2,433	2,433	<5	4 2 2	1,506	1,509	<5
1 0 2	2,431			4 3 $\bar{1}$	1,473	1,473	10
4 1 0	2,312	2,312	5	3 1 $\bar{3}$	1,465		
0 1 2	2,310			4 3 1	1,463	1,463	12
2 0 $\bar{2}$	2,272	2,272	8	2 3 2	1,462		
1 1 2	2,242			6 2 0	1,454	1,454	8
2 2 1	2,240	2,243	15	0 2 3	1,453		
2 0 2	2,238			6 2 $\bar{1}$	1,404	1,405	5
4 1 $\bar{1}$	2,116	2,117	10	5 2 $\bar{2}$	1,395		
2 1 $\bar{2}$	2,115			2 4 0	1,394	1,394	12
4 1 1	2,086	2,086	10	0 4 1	1,394		
2 1 2	2,085						

TABLEAU XXXV

$LiYW_2O_8$ α

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,75	9,8	15	4 1 0	2,235		
0 1 0	5,605	5,62	10	1 1 2	2,225	2,224	<5
2 0 0	4,875	4,88	40	2 2 $\bar{1}$	2,219		
1 1 0	4,859			2 0 2	2,200	2,202	<5
0 1 1	3,767	3,77	30	2 2 1	2,166	2,167	25
2 1 0	3,678	3,68	40	2 1 $\bar{2}$	2,139	2,139	<5
1 1 $\bar{1}$	3,569	3,57	20	3 2 0	2,122	2,123	10
1 1 1	3,461	3,46	<5	4 1 $\bar{1}$	2,090	2,091	<5
3 0 0	3,250	3,25	10	2 1 2	2,048	2,050	5
2 1 $\bar{1}$	3,049	3,06	100	4 1 1	2,005	2,003	5
2 1 1	2,917	2,918	100	3 2 $\bar{1}$	1,987	1,988	<5
3 1 0	2,811	2,802	25	5 0 0	1,950	1,945	5
0 2 0	2,802			3 0 2	1,945		
1 2 0	2,693	2,695	<5	3 1 $\bar{2}$	1,938	1,932	5
0 0 2	2,543	2,544	30	3 2 1	1,931		
3 1 $\bar{1}$	2,518	2,517	<5	0 2 2	1,883	1,884	15
1 0 $\bar{2}$	2,499	2,502	<5	0 3 0	1,868	1,868	10
0 2 1	2,454	2,437	30	1 2 $\bar{2}$	1,865		
4 0 0	2,437			5 1 0	1,842	1,840	15
2 2 0	2,430	2,429	15	4 2 0	1,839		
1 0 2	2,424			3 1 2	1,838	1,834	10
3 1 1	2,407	2,408	<5	1 3 0	1,835		
1 2 $\bar{1}$	2,397	2,399	<5	1 2 2	1,833		
1 2 1	2,364	2,364	<5	4 0 $\bar{2}$	1,816	1,817	10
0 1 2	2,316	2,316	12	2 2 $\bar{2}$	1,784	1,784	<5
2 0 $\bar{2}$	2,314			5 1 $\bar{1}$	1,765	1,766	10
1 1 $\bar{2}$	2,282	2,283	5	4 2 1	1,756	1,756	15
				0 3 1	1,754		

TABLEAU XXXVI

$LiTbW_2O_8\alpha$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,76	9,8	30	2 1 $\bar{2}$	2,151	2,150	<5
0 1 0	5,611	5,62	20	3 2 0	2,125	2,125	5
2 0 0	4,882	4,87	35	4 1 $\bar{1}$	2,100	2,100	<5
1 1 0	4,865			3 0 $\bar{2}$	2,080	2,081	10
0 1 1	3,775	3,75	30	2 1 2	2,048	2,048	5
2 1 0	3,683	3,68	20	4 1 1	2,003	2,001	5
1 1 $\bar{1}$	3,584	3,59	40	3 2 $\bar{1}$	1,994	1,992	<5
1 1 1	3,462	3,46	5	5 0 0	1,953	1,949	<5
3 0 0	3,255	3,27	10	3 1 $\bar{2}$	1,950		
2 1 $\bar{1}$	3,064	3,06	100	3 0 2	1,943		
2 1 1	2,915	2,919	95	3 2 1	1,931	1,932	<5
3 1 0	2,815	2,805	35	0 2 2	1,888	1,889	20
0 2 0	2,805			1 2 $\bar{2}$	1,871	1,870	10
1 2 0	2,696	2,694	5	0 3 0	1,870		
0 0 2	2,552	2,553	30	5 1 0	1,844	1,841	15
0 2 1	2,458	2,459	10	4 2 0	1,841		
4 0 0	2,441	2,441	30	1 3 0	1,837	1,837	8
1 0 2	2,428	2,430	10	3 1 2	1,837		
3 1 1	2,404	2,403	<5	1 2 2	1,836		
1 2 $\bar{1}$	2,403			4 0 $\bar{2}$	1,829	1,830	15
1 2 1	2,365	2,367	<5	2 2 $\bar{2}$	1,792	1,791	<5
2 0 $\bar{2}$	2,329	2,330	10	5 1 $\bar{1}$	1,772	1,772	10
0 1 2	2,323	2,322	<5	4 2 $\bar{1}$	1,762	1,761	10
1 1 2	2,228	2,229	<5	0 3 1	1,756		
2 2 $\bar{1}$	2,226	2,226	<5	2 3 0	1,746	1,747	10
2 0 2	2,199	2,198	<5	4 1 $\bar{2}$	1,739	1,736	5
2 2 1	2,167	2,166	10	1 3 $\bar{1}$	1,736		
				2 2 2	1,731		

TABLEAU XXXVII

$LiDyW_2O_8\alpha$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,78	9,80	30	4 1 0	2,241	2,242	<5
0 1 0	5,597	5,60	25	1 1 2	2,226	2,226	<5
2 0 0	4,891	4,89	30	2 2 $\bar{1}$	2,220		
1 1 0	4,858			2 0 2	2,201	2,200	5
0 1 1	3,766	3,77	45	2 2 1	2,166	2,167	20
2 1 0	3,683	3,68	20	2 1 $\bar{2}$	2,143	2,145	<5
1 1 $\bar{1}$	3,572	3,57	30	3 2 0	2,124	2,125	5
1 1 1	3,460	3,46	5	4 1 $\bar{1}$	2,097	2,097	<5
3 0 0	3,261	3,26	10	3 0 $\bar{2}$	2,072	2,071	10
2 1 $\bar{1}$	3,055	3,06	100	2 1 2	2,049	2,049	5
2 1 1	2,918	2,920	100	4 1 1	2,008	2,009	5
3 1 0	2,817	2,799	35	3 2 $\bar{1}$	1,989	1,987	<5
0 2 0	2,798			5 0 0	1,956	1,958	<5
1 2 0	2,690	2,690	<5	3 0 2	1,947	1,948	<5
0 0 2	2,546	2,546	25	3 1 $\bar{2}$	1,943	1,944	<5
3 1 $\bar{1}$	2,525	2,526	<5	3 2 1	1,932	1,933	<5
1 0 $\bar{2}$	2,503	2,502	<5	0 2 2	1,883	1,882	10
0 2 1	2,452	2,453	10	0 3 0	1,866	1,866	10
4 0 0	2,445	2,445	25	1 2 $\bar{2}$	1,866		
2 2 0	2,429	2,427	10	5 1 0	1,847	1,841	15
1 0 2	2,426			4 2 0	1,839		
3 1 1	2,409	2,408	<5	3 1 2	1,839		
1 2 $\bar{1}$	2,396	3,397	<5	1 2 2	1,833	1,833	8
1 2 1	2,362	2,365	<5	1 3 0	1,833		
2 0 $\bar{2}$	2,320	2,316	10	4 0 $\bar{2}$	1,823	1,822	12
0 1 2	2,317			2 2 $\bar{2}$	1,786	1,785	<5
1 1 $\bar{2}$	2,285	2,286	<5	5 1 $\bar{1}$	1,771	1,770	10

TABLEAU XXXVIII

$LiHoW_2O_8$ d

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,75	9,75	35	4 1 0	2,234	2,236	<5
0 1 0	5,576	5,57	20	1 1 2	2,222	2,223	<5
2 0 0	4,877	4,88	35	2 2 $\bar{1}$	2,211	2,210	<5
1 1 0	4,841			2 0 2	2,199	2,198	<5
0 1 1	3,755	3,76	30	2 2 1	2,160	2,159	15
2 1 0	3,671	3,67	20	2 1 $\bar{2}$	2,135	2,136	<5
1 1 $\bar{1}$	3,558	3,56	35	3 2 0	2,116	2,117	5
1 1 1	3,453	3,46	<5	4 1 $\bar{1}$	2,088	2,088	<5
3 0 0	3,251	3,25	15	3 0 $\bar{2}$	2,063	2,065	15
2 1 $\bar{1}$	3,042	3,045	100	2 1 2	2,046	2,046	5
2 1 1	2,913	2,912	90	4 1 1	2,005	2,006	5
3 1 0	2,809	2,789	35	3 2 $\bar{1}$	1,981	1,981	<5
0 2 0	2,788			5 0 0	1,951	1,945	<5
1 2 0	2,680	2,682	<5	3 0 2	1,946		
0 0 2	2,540	2,540	35	3 1 $\bar{2}$	1,935	1,935	<5
3 1 $\bar{1}$	2,514	2,516	<5	3 2 1	1,927	1,928	<5
1 0 $\bar{2}$	2,495	2,496	<5	0 2 2	1,878	1,877	20
0 2 1	2,444	2,442	35	1 2 $\bar{2}$	1,859	1,860	10
4 0 0	2,438			0 3 0	1,859		
1 0 2	2,423	2,421	10	5 1 0	1,841	1,836	20
2 2 0	2,420			3 1 2	1,837		
3 1 1	2,406	2,405	<5	4 2 0	1,836		
1 2 $\bar{1}$	2,387	2,388	<5	1 2 2	1,829	1,825	10
1 2 1	2,355	2,355	<5	1 3 0	1,826		
0 1 2	2,312	2,310	10	4 0 $\bar{2}$	1,815	1,817	<5
2 0 $\bar{2}$	2,311			2 2 $\bar{2}$	1,779	1,778	<5
1 1 $\bar{2}$	2,278	2,277	<5	5 1 $\bar{1}$	1,764	1,765	10
				4 2 $\bar{1}$	1,752	1,753	10

TABLEAU XXXIX

$LiErW_2O_8$ α

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,74	9,8	35	3 2 0	2,111	2,112	7
0 1 0	5,558	5,57	20	4 1 $\bar{1}$	2,078	2,075	<5
2 0 0	4,868	4,83	35	3 0 $\bar{2}$	2,050	2,050	15
1 1 0	4,827			2 1 2	2,043	2,040	6
0 1 1	3,742	3,74	40	4 1 1	2,004	2,003	6
2 1 0	3,662	3,66	20	3 2 $\bar{1}$	1,973	1,976	<5
1 1 $\bar{1}$	3,540	3,55	40	5 0 0	1,947	1,945	<5
1 1 1	3,447	3,45	<5	3 0 2	1,945		
3 0 0	3,246	3,25	10	3 2 1	1,924	1,923	<5
2 1 $\bar{1}$	3,026	3,03	100	3 1 $\bar{2}$	1,923		
2 1 1	2,911	2,916	95	0 2 2	1,871	1,870	25
0 2 0	2,779	2,781	30	0 3 0	1,852	1,852	7
1 2 0	2,672	2,670	2	1 2 $\bar{2}$	1,851		
0 0 2	2,530	2,532	30	5 1 0	1,838	1,837	20
1 0 $\bar{2}$	2,481	2,481	1	3 1 2	1,836		
0 2 1	2,436	2,434	25	4 2 0	1,831		
4 0 0	2,434			1 2 2	1,824	1,820	8
1 0 2	2,417	2,414	10	1 3 0	1,820		
2 2 0	2,413			4 0 $\bar{2}$	1,804	1,803	15
3 1 1	2,404	2,380	<5	2 2 $\bar{2}$	1,770	1,771	1
1 2 $\bar{1}$	2,377			5 1 $\bar{1}$	1,756	1,757	10
1 2 1	2,349	2,349	<5	4 2 $\bar{1}$	1,744	1,744	8
0 1 2	2,303	2,305	10	0 3 1	1,740		
2 0 $\bar{2}$	2,296			2 3 0	1,731	1,730	15
1 1 $\bar{2}$	2,266	2,265	<5	2 2 2	1,723	1,714	5
4 1 0	2,230	2,216	<5	1 3 $\bar{1}$	1,718		
1 1 2	2,217			4 1 $\bar{2}$	1,715		
2 2 $\bar{1}$	2,201	2,200	<5	4 0 2	1,709	1,709	15
2 0 2	2,197			1 3 1	1,707		
2 2 1	2,156	2,154	25	4 2 1	1,700	1,701	15
2 1 $\bar{2}$	2,122	2,123	<5	5 1 1	1,700		

TABLEAU XL

$LiTmW_2O_8$ α

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	9,72	9,8	30	2 0 2	2,192	2,193	<5
0 1 0	5,535	5,58	15	2 2 $\bar{1}$	2,191		
2 0 0	4,860	4,88	40	2 2 1	2,150	2,150	20
1 1 0	4,809			2 1 $\bar{2}$	2,111		
0 1 1	3,726	3,73	35	3 2 0	2,104	2,105	8
2 1 0	3,651	3,66	30	4 1 $\bar{1}$	2,070	2,072	<5
1 1 $\bar{1}$	3,522	3,52	30	2 1 2	2,038	2,041	5
1 1 1	3,437	3,44	5	4 1 1	2,002	2,002	5
3 0 0	3,239	3,24	15	3 2 $\bar{1}$	1,964	1,965	<5
2 1 $\bar{1}$	3,011	3,01	100	5 0 0	1,943	1,942	<5
2 1 1	2,906	2,909	95	3 0 2	1,942		
3 1 0	2,796	2,801	<5	3 2 1	1,920	1,920	<5
0 2 0	2,767	2,766	25	3 1 $\bar{2}$	1,913	1,912	<5
1 2 0	2,662	2,664	<5	0 2 2	1,863	1,864	20
0 0 2	2,519	2,520	25	0 3 0	1,845	1,845	8
3 1 $\bar{1}$	2,490	2,488	<5	1 2 $\bar{2}$	1,842		
1 0 $\bar{2}$	2,469	2,471	<5	5 1 0	1,834	1,833	15
4 0 0	2,429	2,429	20	3 1 2	1,833		
0 2 1	2,426	2,427	<5	4 2 0	1,826	1,827	20
2 2 0	2,405	2,406	10	1 2 2	1,817	1,818	10
3 1 1	2,401			1 3 0	1,813		
1 2 $\bar{1}$	2,367	2,369	<5	4 0 $\bar{2}$	1,794	1,794	10
1 2 1	2,340	2,341	<5	2 2 $\bar{2}$	1,761	1,760	<5
0 1 2	2,293	2,284	10	5 1 $\bar{1}$	1,750	1,750	10
2 0 $\bar{2}$	2,283			4 2 $\bar{1}$	1,737	1,733	10
1 1 $\bar{2}$	2,255	2,554	<5	0 3 1	1,732		
4 1 0	2,225	2,225	<5				
1 1 2	2,209						

TABLEAU XLI

$LiYW_2O_8$ β

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,795	5,80	10	4 0 $\bar{2}$	1,833	1,830	25
1 1 0	5,011	4,98	50	3 1 2	1,829		
2 0 0	4,988			4 2 $\bar{1}$	1,801		
1 0 $\bar{1}$	4,600	4,60	30	2 2 $\bar{2}$	1,801	1,801	25
1 0 1	4,335	4,33	30	2 3 0	1,801		
2 1 0	3,780	3,78	40	0 3 1	1,801		
0 1 1	3,780			4 2 1	1,736	1,736	20
2 1 $\bar{1}$	3,098	3,10	100	2 2 2	1,736		
2 1 1	2,935	2,934	80	2 3 1	1,680	1,680	<5
0 2 0	2,897	2,899	30	1 0 $\bar{3}$	1,660	1,660	<5
3 1 0	2,884	2,882	10	3 3 $\bar{1}$	1,602		
1 2 0	2,782	2,782	<5	6 1 0	1,598	1,599	15
2 2 0	2,505	2,506	10	0 1 3	1,598		
0 2 1	2,505			1 1 $\bar{3}$	1,596		
4 0 0	2,494	2,494	45	6 1 $\bar{1}$	1,554	1,554	10
0 0 2	2,494			2 1 $\bar{3}$	1,554		
1 2 $\bar{1}$	2,452	2,451	<5	4 3 0	1,527	1,527	10
3 1 1	2,430	2,429	<5	0 3 2	1,527		
4 1 0	2,291	2,297	20	6 1 1	1,491	1,491	20
0 1 2	2,291			2 1 3	1,491		
2 2 1	2,206	2,206	20	4 3 $\bar{1}$	1,479	1,480	10
1 1 2	2,200			2 3 $\bar{2}$	1,479		
4 1 $\bar{1}$	2,138	2,140	10	4 2 2	1,467	1,468	15
2 1 $\bar{2}$	2,138			6 2 0	1,442		
4 1 1	2,030	2,030	10	0 2 3	1,442	1,443	15
3 2 1	1,966	1,960	<5	4 3 1	1,442		
3 1 $\bar{2}$	1,949	1,949	<5	2 3 2	1,442		
0 3 0	1,932	1,933	<5	6 1 $\bar{2}$	1,391		
1 3 0	1,896			4 1 $\bar{3}$	1,391	1,393	15
4 2 0	1,890	1,890	30	2 4 0	1,391		
0 2 2	1,890			0 4 1	1,391		

TABLEAU XLII

$LiTbW_2O_8$ β

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,796	5,80	25	2 2 $\bar{1}$	2,283	2,283	<5
2 0 0	5,024	5,02	40	1 1 $\bar{2}$	2,280		
1 1 0	5,021			2 2 1	2,208	2,207	25
1 0 $\bar{1}$	4,641	4,65	20	1 1 2	2,205		
1 0 1	4,341	4,34	20	4 1 $\bar{1}$	2,158	2,159	10
2 1 0	3,796	3,79	60	2 1 $\bar{2}$	2,154	2,153	5
0 1 1	3,790			4 1 1	2,035	2,032	15
2 1 $\bar{1}$	3,122	3,11	100	2 1 2	2,032		
2 1 1	2,938	2,939	95	3 2 1	1,969	1,967	<5
3 1 0	2,900	2,901	40	3 1 $\bar{2}$	1,967		
3 0 $\bar{1}$	2,899			0 3 0	1,932	1,932	<5
0 2 0	2,898			5 1 0	1,899	1,896	40
1 2 0	2,785	2,784	10	4 2 0	1,898		
3 1 $\bar{1}$	2,593	2,592	<5	1 3 0	1,897		
4 0 0	2,512	2,510	40	0 2 2	1,895		
2 2 0	2,510			4 0 $\bar{2}$	1,853	1,853	15
0 2 1	2,508			5 0 1	1,813	1,812	15
0 0 2	2,505			4 2 $\bar{1}$	1,813		
1 2 $\bar{1}$	2,458	2,457	<5	2 2 $\bar{2}$	1,811		
3 1 1	2,435	2,437	<5	2 3 0	1,803	1,803	25
1 2 1	2,410	2,411	5	0 3 1	1,803		
2 0 $\bar{2}$	2,320	2,322	10	4 2 1	1,739	1,739	10
				2 2 2	1,737		

TABLEAU XLIII

$LiDyW_2O_8$ β

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,793	5,80	30	3 1 $\bar{2}$	1,959	1,958	<5
1 1 0	5,014	5,01	35	4 2 0	1,894		
2 0 0	5,005			0 2 2	1,892	1,893	40
1 0 $\bar{1}$	4,622	4,62	15	5 1 0	1,892		
1 0 1	4,337	4,33	15	1 2 2	1,839	1,840	<5
2 1 0	3,787	3,79	50	3 1 2	1,830	1,829	<5
0 1 1	3,785			4 2 $\bar{1}$	1,807	1,807	15
2 1 $\bar{1}$	3,110	3,11	100	2 3 0	1,802	1,802	20
2 1 1	2,935	2,935	90	0 3 1	1,801		
0 2 0	2,896	2,894	40	4 2 1	1,737	1,737	10
3 1 0	2,891			2 2 2	1,736		
3 1 $\bar{1}$	2,581	2,584	<5	4 0 2	1,702	1,701	<5
4 0 0	2,502	2,501	40	3 2 2	1,605		
0 0 2	2,500			3 3 $\bar{1}$	1,604		
1 2 $\bar{1}$	2,454	2,450	5	6 1 0	1,603	1,602	15
3 1 1	2,431	2,426	<5	0 1 3	1,602		
1 2 1	2,409	2,406	5	1 1 $\bar{3}$	1,601		
2 0 $\bar{2}$	2,311	2,311	10	5 2 $\bar{1}$	1,595		
2 2 1	2,206	2,207	20	1 1 3	1,563		
1 1 2	2,203			6 1 $\bar{1}$	1,562	1,561	20
2 0 2	2,169	2,164	<5	2 1 3	1,560		
4 1 $\bar{1}$	2,148	2,147	8	4 3 0	1,529	1,529	10
2 1 $\bar{2}$	2,147			0 3 2	1,528		
4 1 1	2,032	2,031	15	6 1 1	1,494	1,494	15
2 1 2	2,031			2 1 3	1,493		

TABLEAU XLIV

$LiHoW_2O_8$ β

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,792	5,80	30	3 2 $\bar{1}$	2,039		
1 1 0	5,010	4,99	40	4 1 1	2,031	2,032	15
2 0 0	4,992			2 1 2	2,031		
1 0 $\bar{1}$	4,605	4,61	15	3 1 $\bar{2}$	1,952	1,954	< 5
1 0 1	4,336	4,35	15	0 3 0	1,931	1,930	< 5
2 1 0	3,781	3,78	50	5 0 $\bar{1}$	1,904	1,902	< 5
0 1 1	3,781			1 3 0	1,895		
2 1 $\bar{1}$	3,100	3,11	100	4 2 0	1,891		
2 1 1	2,935	2,941	90	0 2 2	1,891	1,892	40
0 2 0	2,896	2,899	40	5 1 0	1,888		
3 1 0	2,886			1 2 2	1,838		
1 2 0	2,781	2,782	10	4 0 $\bar{2}$	1,835	1,836	10
0 2 1	2,505			3 1 2	1,830		
2 2 0	2,505	2,496	45	5 1 $\bar{1}$	1,809	1,807	20
4 0 0	2,496			5 0 1	1,808		
0 0 2	2,496			4 2 $\bar{1}$	1,802		
1 2 $\bar{1}$	2,451	2,452	10	2 2 $\bar{2}$	1,802	1,802	15
3 1 1	2,431			2 3 0	1,801		
1 2 1	2,408	2,407	10	0 3 1	1,801		
2 0 $\bar{2}$	2,303			4 2 1	1,736	1,736	10
4 1 0	2,292	2,302	12	2 2 2	1,736		
0 1 2	2,292			2 3 1	1,679	1,680	5
2 2 1	2,206	2,204	20	3 2 2	1,605		
1 1 2	2,201			3 3 $\bar{1}$	1,602		
4 1 $\bar{1}$	2,140	2,140	10	6 1 0	1,599	1,598	15
2 1 $\bar{2}$	2,140			0 1 3	1,599		
				1 1 $\bar{3}$	1,597		

TABLEAU XLV

$LiErW_2O_8$ β

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,791	5,79	20	2 2 $\bar{1}$	2,269	2,266	<5
1 1 0	5,004	4,97	45	1 1 $\bar{2}$	2,263		
2 0 0	4,972			2 2 1	2,204	2,204	20
1 0 $\bar{1}$	4,589	4,59	25	1 1 2	2,199		
1 0 1	4,333	4,34	20	2 1 $\bar{2}$	2,133	2,134	5
0 1 1	3,777	3,77	50	4 1 $\bar{1}$	2,130	2,129	5
2 1 0	3,772			2 1 2	2,029	2,027	10
2 1 $\bar{1}$	3,090	3,09	100	4 1 1	2,027		
2 1 1	2,932	2,934	90	3 1 $\bar{2}$	1,944	1,944	<5
0 2 0	2,895	2,893	20	0 3 0	1,930	1,929	<5
3 1 0	2,877	2,874	20	0 2 2	1,889	1,889	25
1 2 0	2,780	2,779	5	4 2 0	1,886	1,885	25
3 1 $\bar{1}$	2,561	2,561	<5	3 1 2	1,828	1,827	15
0 2 1	2,504	2,497	40	4 0 $\bar{2}$	1,827		
2 2 0	2,502			5 1 $\bar{1}$	1,800		
0 0 2	2,492			0 3 1	1,800		
4 0 0	2,486	2,485	35	2 3 0	1,799	1,798	20
1 2 $\bar{1}$	2,449	2,448	5	2 2 $\bar{2}$	1,798		
3 1 1	2,427	2,429	<5	4 2 $\bar{1}$	1,796		
1 2 1	2,407	2,407	5	2 2 2	1,735	1,733	15
2 0 $\bar{2}$	2,294	2,296	8	4 2 1	1,733		
0 1 2	2,289						

TABLEAU XLVI

$LiTmW_2O_8$ β

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,790	5,78	25	3 1 $\bar{2}$	1,938	1,937	5
1 1 0	5,000	4,99	25	0 3 0	1,930	1,931	<5
2 0 0	4,957	4,96	25	1 3 0	1,894		
1 0 $\bar{1}$	4,579	4,58	25	0 2 2	1,890	1,888	10
1 0 1	4,345	4,34	25	5 0 $\bar{1}$	1,886		
0 1 1	3,780	3,77	70	4 2 0	1,883		
2 1 0	3,766			5 1 0	1,876	1,881	40
2 1 $\bar{1}$	3,080	3,08	100	1 2 $\bar{2}$	1,874		
2 1 1	2,936	2,934	90	4 0 $\bar{2}$	1,819	1,818	15
0 2 0	2,895	2,889	35	5 0 1	1,803		
3 1 0	2,870	2,868	35	0 3 1	1,800	1,797	25
1 2 0	2,579	2,573	10	2 3 0	1,798		
0 2 1	2,504			2 2 $\bar{2}$	1,796		
2 2 0	2,500	2,495	50	5 1 $\bar{1}$	1,793	1,790	20
0 0 2	2,495			4 2 $\bar{1}$	1,791		
4 0 0	2,479	2,476	40	2 2 2	1,738		
1 2 $\bar{1}$	2,447	2,443	5	4 1 $\bar{2}$	1,735	1,733	15
3 1 1	2,429	2,426	<5	4 2 1	1,733		
1 2 1	2,409	2,406	5	2 3 1	1,679	1,679	10
0 1 2	2,291	2,290	10	3 2 $\bar{2}$	1,677		
2 0 $\bar{2}$	2,290			5 2 0	1,636	1,635	5
2 2 1	2,206	2,203	25	4 1 2	1,634		
1 1 2	2,204			0 1 3	1,599		
2 1 $\bar{2}$	2,129	2,127	5	3 3 $\bar{1}$	1,597	1,590	15
4 1 $\bar{1}$	2,121			1 1 $\bar{3}$	1,594		
2 1 2	2,034			6 1 0	1,589		
3 2 $\bar{1}$	2,028	2,032	10				
4 1 1	2,027						

TABLEAU XLVII

$LiYbW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,789	5,80	20	0 2 2	1,888	1,888	10
1 1 0	4,994	4,99	25	4 2 0	1,878	1,877	35
2 0 0	4,937	4,93	25	5 0 $\bar{1}$	1,875		
1 0 $\bar{1}$	4,560	4,56	35	1 2 $\bar{2}$	1,870	1,873	<5
1 0 1	4,345	4,35	30	5 1 0	1,869		
0 1 1	3,777	3,76	60	1 2 2	1,840	1,831	<5
2 1 0	3,756			3 1 2	1,832		
2 1 $\bar{1}$	3,068	3,068	100	4 0 $\bar{2}$	1,809	1,807	15
2 1 1	2,936	2,938	90	0 3 1	1,799	1,797	5
0 2 0	2,894	2,896	30	5 0 1	1,799		
3 1 0	2,861	2,860	25	2 3 0	1,797		
1 2 0	2,778	2,777	10	2 2 $\bar{2}$	1,791	1,794	20
0 2 1	2,503	2,503	45	4 2 $\bar{1}$	1,785	1,784	30
2 2 0	2,497			5 1 $\bar{1}$	1,784		
0 0 2	2,491	2,492	25	1 3 $\bar{1}$	1,777	1,779	<5
4 0 0	2,468	2,467	40	4 2 1	1,732	1,732	25
1 2 $\bar{1}$	2,444	2,443	5	4 1 2	1,634	1,631	10
3 1 1	2,427	2,426	<5	5 2 0	1,631		
1 2 1	2,409	2,407	5	2 1 $\bar{3}$	1,545	1,546	10
2 0 $\bar{2}$	2,280	2,278	10	6 1 $\bar{1}$	1,534	1,534	15
4 1 0	2,271			2 1 3	1,494	1,495	5
2 2 1	2,206	2,204	25	6 1 1	1,484	1,484	5
1 1 2	2,203			2 3 $\bar{2}$	1,473	1,473	15
2 1 $\bar{2}$	2,121	2,121	5	3 1 $\bar{3}$	1,470	1,469	10
2 1 2	2,034	2,034	5	4 3 $\bar{1}$	1,469		
0 3 0	1,930	1,928	<5	4 2 2	1,468		
3 1 $\bar{2}$	1,929						

TABLEAU XLVIII

$LiLuW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 1 0	5,589	5,80	25	2 0 $\bar{2}$	2,272	2,272	10
1 1 0	4,989	4,99	20	2 2 1	2,206	2,205	35
2 0 0	4,918	4,93	20	1 1 2	2,203		
1 0 $\bar{1}$	4,544	4,55	30	2 0 2	2,173	2,174	<5
1 0 1	4,346	4,34	30	3 2 0	2,170		
0 1 1	3,775	3,78	60	2 1 2	2,034	2,034	5
2 1 0	3,748			4 1 1	2,022	2,022	15
2 1 $\bar{1}$	3,057	3,06	100	0 3 0	1,930	1,929	<5
2 1 1	2,936	2,939	85	3 1 $\bar{2}$	1,922	1,925	5
0 2 0	2,894	2,893	40	0 2 2	1,887	1,886	10
3 1 0	2,853	2,849	20	4 2 0	1,874	1,873	45
1 2 0	2,777	2,779	10	1 2 $\bar{2}$	1,868		
3 1 $\bar{1}$	2,528	2,527	<5	5 0 $\bar{1}$	1,865		
0 2 1	2,502	2,491	45	5 1 0	1,863		
2 2 0	2,495			4 0 $\bar{2}$	1,800	1,800	25
0 0 2	2,489			0 3 1	1,800		
4 0 0	2,459	2,460	40	2 3 0	1,796		
1 2 $\bar{1}$	2,441			5 0 1	1,796		
3 1 1	2,426	2,429	<5	2 2 2	1,738	1,732	15
1 2 1	2,409	2,411	5	4 2 1	1,730		
0 1 2	2,287	2,288	5				

TABLEAU IL

$LiYW_2O_8$ γ				$LiTbW_2O_8$ γ			
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	4,682	4,69	70	1 0 1	4,701	4,71	50
1 1 2	3,054	3,05	100	1 1 2	3,071	3,07	100
1 0 3	3,020	3,02	30	1 0 3	3,034	3,04	25
0 0 4	2,795	2,799	10	0 0 4	2,806	2,808	30
0 2 0	2,578	2,581	20	0 2 0	2,594	2,594	30
1 2 1	2,259	2,260	15	1 2 1	2,272	2,272	10
1 1 4	2,218	2,217	<5	1 1 4	2,229	2,228	<5
1 0 5	2,051	2,052	<5	1 0 5	2,060	2,060	<5
1 2 3	1,961	1,960	5	1 2 3	1,972	1,971	7
2 0 4	1,895	1,893	30	2 0 4	1,905	1,904	40
2 2 0	1,823	1,823	15	2 2 0	1,835	1,841	15
1 1 6	1,659	1,657	10	1 1 6	1,666	1,667	18
1 2 5	1,605	1,605	5	1 2 5	1,613	1,613	<5
1 3 2	1,565	1,566	20	1 3 2	1,575	1,573	25
2 2 4	1,527	1,525	10	3 0 3	1,567		
1 0 7	1,526			2 2 4	1,535	1,535	15
0 0 8	1,397	1,396	<5	1 0 7	1,532		
3 0 5	1,363	1,363	<5	2 3 1	1,427	1,426	5
2 3 3	1,335	1,334	<5	0 0 8	1,403	1,403	<5
1 2 7	1,313	1,313	<5	3 0 5	1,370	1,369	<5
0 4 0	1,289	1,289	<5	2 3 3	1,343	1,342	<5
2 0 8	1,229	1,228	10	2 0 8	1,234	1,233	15
1 3 6	1,227			1 3 6	1,234		

TABLEAU L

$LiDyW_2O_8$ γ				$LiHoW_2O_8$ γ			
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	4,694	4,70	30	1 0 1	4,684	4,69	70
1 1 2	3,061	3,06	100	1 1 2	3,053	3,05	100
1 0 3	3,024	3,03	20	1 0 3	3,016	3,02	25
0 0 4	2,796	2,799	10	0 0 4	2,787	2,791	15
0 2 0	2,586	2,586	30	0 2 0	2,581	2,580	20
1 2 1	2,265	2,264	10	1 2 1	2,260	2,257	15
1 1 4	2,221	2,223	<5	1 1 4	2,215	2,214	<5
1 0 5	2,053	2,052	<5	1 0 5	2,047	2,048	<5
1 2 3	1,965	1,965	5	1 2 3	1,961	1,960	5
2 0 4	1,899	1,899	20	2 0 4	1,894	1,893	45
2 2 0	1,828	1,828	8	2 2 0	1,825	1,824	10
1 1 6	1,661	1,661	10	1 1 6	1,656	1,657	12
1 2 5	1,608	1,607	5	1 2 5	1,604	1,604	5
1 3 2	1,570	1,569	35	1 3 2	1,566	1,566	25
2 2 4	1,530	1,529	15	2 2 4	1,527	1,526	15
				0 0 8	1,393	1,393	<5
				3 0 5	1,362	1,362	<5
				1 2 7	1,311	1,311	<5
				0 4 0	1,290	1,290	<5
				1 4 1	1,244	1,243	<5
				1 3 6	1,226	1,226	15
				0 2 8	1,226		
				2 3 5	1,205	1,204	<5
				0 1 9	1,204		
				3 3 2	1,189	1,188	5
				4 0 4	1,171	1,170	5
				2 2 8	1,107	1,107	5

TABLEAU LI

$LiErW_2O_8$ γ				$LiTmW_2O_8$ γ			
h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	4,670	4,67	30	1 0 1	4,659	4,66	30
1 1 2	3,044	3,04	100	1 1 2	3,037	3,04	100
1 0 3	3,007	3,01	10	1 0 3	3,001	3,001	20
0 0 4	2,779	2,778	10	0 0 4	2,773	2,772	15
0 2 0	2,573	2,573	18	0 2 0	2,567	2,566	20
1 2 1	2,254	2,254	7	1 2 1	2,248	2,247	10
1 1 4	2,209	2,209	<5	1 1 4	2,204	2,204	<5
1 0 5	2,041	2,041	<5	1 0 5	2,037	2,036	<5
1 2 3	1,955	1,955	<5	1 2 3	1,951	1,951	5
2 0 4	1,888	1,889	30	2 0 4	1,884	1,883	30
2 2 0	1,819	1,820	5	2 2 0	1,815	1,814	5
1 1 6	1,651	1,651	15	1 1 6	1,648	1,648	10
1 2 5	1,599	1,599	<5	1 2 5	1,595	1,593	<5
1 3 2	1,562	1,561	25	1 3 2	1,558	1,558	20
2 2 4	1,522	1,522	15	2 2 4	1,519	1,519	15
0 0 8	1,390	1,390	<5				
3 0 5	1,358	1,358	<5				
2 3 3	1,332	1,331	5				
1 2 7	1,307	1,306	<5				
0 4 0	1,286	1,286	5				
2 0 8	1,223	1,223	15				
1 3 6	1,223						
3 3 2	1,185	1,185	5				
4 0 4	1,167	1,167	5				
2 2 8	1,104	1,104	<5				
1 1 10	1,063	1,063	<5				
2 4 4	1,063						

TABLEAU LII

$LiScW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
0 2 0	5,767	5,74	30	3 1 2	1,904	1,903	<5
2 0 0	4,766	4,76	75	0 4 2	1,874	1,875	15
1 1 $\bar{1}$	4,125	4,13	<5	4 4 0	1,837	1,837	15
1 1 1	4,068	4,06	<5	2 6 0	1,783	1,783	30
0 2 1	3,749	3,75	75	2 4 $\bar{2}$	1,753		
2 2 0	3,674	3,67	50	3 5 $\bar{1}$	1,752	1,753	5
1 3 0	3,565	3,57	<5	3 3 $\bar{2}$	1,751		
3 1 0	3,063	3,07	5	4 0 $\bar{2}$	1,731		
2 2 $\bar{1}$	2,968	2,968	100	4 4 $\bar{1}$	1,730	1,731	40
2 2 1	2,926	2,926	100	4 4 1	1,713	1,714	20
1 3 $\bar{1}$	2,900			4 0 2	1,698	1,698	15
0 4 0	2,883	2,883	25	2 6 $\bar{1}$	1,681	1,680	<5
1 3 1	2,880			4 2 $\bar{2}$	1,658	1,657	<5
0 4 1	2,489	2,489	30	4 2 2	1,629	1,630	<5
2 4 0	2,467	2,467	50	6 0 0	1,589	1,589	5
0 0 2	2,467			0 2 3	1,582	1,583	8
4 0 0	2,383	2,383	20	6 2 0	1,532	1,532	<5
0 2 2	2,268	2,268	5	0 6 2	1,516	1,517	<5
2 0 $\bar{2}$	2,208	2,206	40	5 1 $\bar{2}$	1,510	1,510	10
3 3 $\bar{1}$	2,207			2 2 $\bar{3}$	1,509		
4 2 0	2,202	2,199	50	2 2 3	1,493	1,493	10
2 4 1	2,198			4 4 $\bar{2}$	1,484	1,484	5
2 0 2	2,174	2,174	10	6 2 $\bar{1}$	1,470	1,470	10
2 2 $\bar{2}$	2,062	2,062	8	5 5 0	1,469		
1 5 1	2,038			6 2 1	1,455	1,455	10
1 3 $\bar{2}$	2,036	2,035	10	2 6 $\bar{2}$	1,450	1,450	10
2 2 2	2,034			0 8 0	1,442	1,440	15
4 2 $\bar{1}$	2,025	2,025	20	2 6 2	1,440		
1 3 2	2,022			0 4 3	1,429	1,428	10
4 2 1	1,998	1,998	20	4 6 1	1,427		
0 6 0	1,922	1,922	10				

TABLEAU LIII

$LiVW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	7,200	7,19	3	0 4 2	1,859	1,860	5
0 2 0	5,698	5,70	20	4 4 0	1,800	1,801	10
2 0 0	4,644	4,64	100	2 6 0	1,758	1,759	15
1 1 $\bar{1}$	4,058	4,05	4	2 4 $\bar{2}$	1,727	1,728	4
1 1 1	4,051			2 4 2	1,725	1,724	5
0 2 1	3,718	3,72	50	5 1 1	1,716	1,715	2
2 2 0	3,600	3,60	40	3 3 2	1,714		
1 3 0	3,516	3,52	3	4 4 $\bar{1}$	1,691	1,689	20
3 1 0	2,988	2,988	2	4 4 1	1,689		
2 2 $\bar{1}$	2,905	2,908	100	4 0 $\bar{2}$	1,689		
2 2 1	2,900	2,901	80	4 0 2	1,684	1,684	15
1 3 $\bar{1}$	2,859	2,850	15	2 6 $\bar{1}$	1,655	1,656	1
1 3 1	2,857			2 6 1	1,654		
0 4 0	2,849			4 2 $\bar{2}$	1,619	1,619	1
0 4 1	2,464	2,465	15	4 2 2	1,615	1,615	1
0 0 2	2,453	2,454	15	0 2 3	1,572	1,573	3
2 4 0	2,428	2,429	12	6 0 0	1,548	1,549	4
1 1 $\bar{2}$	2,324	2,323	15	0 6 2	1,502	1,502	4
4 0 0	2,322			2 2 $\bar{3}$	1,490	1,491	7
1 1 2	2,321			2 2 3	1,488	1,487	7
2 4 $\bar{1}$	2,178	2,175	25	3 5 $\bar{2}$	1,471	1,471	5
2 4 1	2,175			5 1 $\bar{2}$	1,470		
2 0 $\bar{2}$	2,172			4 6 0	1,470		
3 3 1	2,154	2,152	4	3 5 2	1,469	1,467	3
4 2 0	2,150			4 4 $\bar{2}$	1,453	1,453	3
2 2 $\bar{2}$	2,029	2,030	4	4 4 2	1,450	1,450	3
2 2 2	2,025	2,025	5	6 2 $\bar{1}$	1,430	1,430	15
4 2 $\bar{1}$	1,971	1,972	10	2 6 $\bar{2}$	1,430		
4 2 1	1,968	1,968	15	2 6 2	1,428	1,428	15
0 6 0	1,899	1,899	5	6 2 1	1,428		
3 1 $\bar{2}$	1,898			0 4 3	1,418	1,419	5

TABLEAU LIV

$LiCrW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	7,162	7,18	<5	3 1 $\bar{2}$	1,896	1,892	5
0 2 0	5,675	5,67	25	0 6 0	1,892		
2 0 0	4,616	4,62	75	0 4 2	1,853	1,853	10
1 1 $\bar{1}$	4,052	4,03	8	4 4 0	1,790	1,790	10
1 1 1	4,029			2 6 0	1,750	1,750	20
0 2 1	3,706	3,70	75	2 4 $\bar{2}$	1,723	1,723	5
2 2 0	3,581	3,58	50	2 4 2	1,716	1,715	8
1 3 0	3,501	3,50	<5	4 0 $\bar{2}$	1,686	1,686	25
2 2 $\bar{1}$	2,898	2,899	100	4 4 $\bar{1}$	1,685		
2 2 1	2,881	2,881	100	4 4 1	1,678	1,678	20
1 3 $\bar{1}$	2,851	2,837	20	4 0 2	1,672	1,672	20
1 3 1	2,843			2 6 1	1,646	1,647	<1
0 4 0	2,837			5 3 1	1,568	1,569	5
0 4 1	2,455	2,448	35	0 2 3	1,568		
0 0 2	2,447			6 0 0	1,539	1,539	<5
2 4 0	2,417	2,416	20	1 7 $\bar{1}$	1,519	1,495	5
1 1 2	2,311	2,307	15	1 7 1	1,518		
4 0 0	2,308			0 6 2	1,496		
0 2 2	2,247	2,243	<5	2 2 $\bar{3}$	1,488	1,487	10
2 4 $\bar{1}$	2,171	2,164	45	6 2 0	1,485		
2 0 $\bar{2}$	2,169			2 2 3	1,481	1,480	10
2 4 1	2,164			1 3 $\bar{3}$	1,480		
2 0 2	2,155			4 6 0	1,463	1,462	5
3 3 $\bar{1}$	2,151			4 4 $\bar{2}$	1,449	1,449	<5
3 3 1	2,140	2,138	5	4 4 2	1,441	1,441	<5
4 2 0	2,138			2 6 $\bar{2}$	1,426	1,425	15
2 2 $\bar{2}$	2,026	2,026	5	3 1 3	1,425		
2 2 2	2,014	2,014	8	6 2 $\bar{1}$	1,424		
1 5 $\bar{1}$	2,011			2 6 2	1,422	1,421	10
4 2 $\bar{1}$	1,964	1,964	10	0 8 0	1,419	1,417	<5
4 2 1	1,954	1,952	15	6 2 1	1,418		
				0 8 1	1,363	1,363	<5

TABLEAU LV

$LiFeW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	7,204	7,22	3	0 6 0	1,902	1,903	6
0 2 0	5,707	5,71	27	0 4 2	1,859	1,859	16
2 0 0	4,644	4,65	88	4 4 0	1,801	1,801	14
1 1 $\bar{1}$	4,069	4,07	6	2 6 0	1,760	1,761	26
1 1 1	4,035	4,04	7	2 4 $\bar{2}$	1,731	1,731	6
0 2 1	3,718	3,72	98	3 5 $\bar{1}$	1,724	1,722	8
2 2 0	3,602	3,60	57	5 1 $\bar{1}$	1,724		
1 3 0	3,521	3,52	3	3 3 $\bar{2}$	1,723		
3 1 0	2,988	2,990	1	2 4 2	1,721		
2 2 $\bar{1}$	2,915	2,916	100	4 4 $\bar{1}$	1,695	1,695	34
2 2 1	2,890	2,891	96	4 0 $\bar{2}$	1,695		
0 4 0	2,853	2,853	24	4 4 1	1,686	1,686	22
1 3 1	2,853			4 0 2	1,676	1,677	15
0 4 1	2,466	2,467	33	2 6 $\bar{1}$	1,659	1,658	2
0 0 2	2,450	2,450	32	2 6 1	1,654		
2 4 0	2,431	2,431	18	4 2 $\bar{2}$	1,625	1,625	2
1 1 $\bar{2}$	2,326	2,322	16	0 2 3	1,570	1,570	8
4 0 0	2,322			6 0 0	1,548	1,548	4
1 1 2	2,314			0 6 2	1,503	1,503	7
0 2 2	2,252	2,253	3	6 2 0	1,494	1,492	17
2 4 $\bar{1}$	2,183	2,173	45	2 2 $\bar{3}$	1,493		
2 0 $\bar{2}$	2,177			1 3 $\bar{3}$	1,482	1,483	12
2 4 1	2,173			2 2 3	1,483		
2 0 2	2,157	2,151	6	4 6 0	1,471	1,472	8
4 2 0	2,151			4 4 $\bar{2}$	1,457	1,457	7
3 3 1	2,149			4 4 2	1,445	1,446	6
2 2 $\bar{2}$	2,034	2,035	6	6 2 $\bar{1}$	1,433	1,433	22
1 5 1	2,018	2,018	8	0 8 0	1,427	1,428	21
2 2 2	2,018			2 6 2	1,427		
1 3 $\bar{2}$	2,015			3 1 3	1,427		
4 2 $\bar{1}$	1,977	1,977	12	6 2 1	1,426	1,424	14
4 2 1	1,962	1,962	16	0 4 3	1,418	1,417	

TABLEAU LVI

$LiInW_2O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	7,386	7,37	10	0 4 2	1,884	1,884	8
0 2 0	5,795	5,79	15	4 4 0	1,846	1,846	12
2 0 0	4,792	4,80	55	2 6 0	1,791	1,791	20
1 1 $\bar{1}$	4,146	4,15	15	2 4 $\bar{2}$	1,762	1,761	5
1 1 1	4,088	4,09	10	3 5 $\bar{1}$	1,761		
0 2 1	3,767	3,77	40	3 3 $\bar{2}$	1,760		
2 2 0	3,693	3,69	60	5 1 1	1,756		
1 3 0	3,583	3,58	12	2 4 2	1,744	1,740	35
3 1 0	3,080	3,08	5	4 0 $\bar{2}$	1,740		
2 2 $\bar{1}$	2,983	2,986	100	4 4 $\bar{1}$	1,739		
2 2 1	2,940	2,942	85	4 4 1	1,722	1,722	20
0 4 0	2,897	2,897	25	2 6 $\bar{1}$	1,689	1,688	<5
1 3 1	2,894			4 2 $\bar{2}$	1,666	1,665	<5
3 1 1	2,594	2,594	<5	4 2 2	1,637	1,640	<5
0 4 1	2,502	2,501	25	0 2 3	1,589	1,590	<5
2 4 0	2,479	2,478	40	6 2 0	1,540	1,540	<5
0 0 2	2,479			5 1 $\bar{2}$	1,518	1,517	10
3 3 0	2,462			2 2 $\bar{3}$	1,517		
4 0 0	2,396	2,396	20	2 2 3	1,500	1,501	15
0 2 2	2,279	2,279	<5	4 4 $\bar{2}$	1,492	1,492	5
2 0 $\bar{2}$	2,220	2,220	15	6 2 $\bar{1}$	1,479	1,479	10
3 3 $\bar{1}$	2,218			5 5 0	1,477		
2 4 1	2,209	2,208	20	4 4 2	1,470	1,470	5
2 2 $\bar{2}$	2,073	2,072	5	3 7 0	1,470		
1 3 $\bar{2}$	2,046	2,044	10	6 2 1	1,463	1,463	10
2 2 2	2,044			2 6 $\bar{2}$	1,457	1,457	10
4 2 1	2,008	2,008	5	2 6 2	1,447	1,447	15
3 1 $\bar{2}$	1,949	1,949	<5	0 4 3	1,435	1,435	10
0 6 0	1,932	1,932	<5	0 8 1	1,390	1,390	<5
3 1 2	1,914	1,915	<5				

Vu et approuvé,

TALENCE, le

Pour le Président de l'Université
de Bordeaux I.